

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 12/2018

PAH- ja PCB-yhdisteet sekä öljyhiilivedyt maasta

Riitta Koivikko, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 12/2018

PAH- ja PCB-yhdisteet sekä öljyhiilivedyt maasta

Riitta Koivikko, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas



Helsinki 2019

Suomen ympäristökeskus

SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 12/2019

Suomen ympäristökeskus
Protest SYKE

Taitto: Markku Ilmakunnas

Julkaisu on saatavana vain internetistä: www.syke.fi/julkaisut/helda.helsinki.fi/syke

ISBN 978-952-11-5002-9 (nid.)
ISBN 978-952-11-5003-6 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkkok.)

Kirjoittajat: Riitta Koivikko, Jari Nuutinen ja Markku Ilmakunnas

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)
Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0292 251 000, syke.fi
Julkaisuvuosi: 2019



TIIVISTELMÄ

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 12/2018

Proftest SYKE järjesti marraskuussa 2018 pätevyyskokeen laboratorioille, jotka määrittävät PAH- ja PCB-yhdisteitä sekä öljyhiilivetyjä maasta (ORG 12/2018). Osallistujille toimitettiin synteettiset näytteet jokaisesta yhdisteryhmästä sekä yksi saastunut maanäyte. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 9 laboratoriota. Testisuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta, osallistujien tulosten mediaania tai keskiarvoa. Osallistujien pätevyys arvioitiin z- ja E_n -arvojen avulla. Koko tulospaineistosta hyväksyttävien tuloksia oli z-arvojen perusteella 69 %, kun vertailuarvosta sallittiin 15–30 %:n poikkeama. Tuloksista, jotka arvioitiin E_n -arvoilla, oli hyväksyttävää 66 %.

Kiitos pätevyyskokeen osallistujille!

Avainsanat: PAH-yhdisteet, PCB-yhdisteet, öljyhiilivedyt, saastunut maa, maa-analyysi, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus

ABSTRACT

Interlaboratory Proficiency Test 12/2018

Proftest SYKE carried out the proficiency test (PT) for the analysis of PAH and PCB compounds and oil hydrocarbons in soil in November 2018 (ORG 12/2018). The participants received synthetic sample for each compound group and a contaminated soil sample. In total, there were 9 participants in the PT. Either the calculated concentration or the median or the mean of the reported results was used as the assigned value for the measurands. The performance of the participants was evaluated by using z and E_n scores. In this proficiency test 69 % of the results evaluated with z scores were satisfactory when deviation of 15–30 % from the assigned value was accepted. Of the results evaluated with E_n scores 66 % were satisfactory.

Warm thanks to all participants in this proficiency test!

Keywords: PAH compounds, PCB compounds, oil hydrocarbons, contaminated soil, soil analysis, proficiency test, interlaboratory comparison

SAMMANDRAG

Provningsjämförelse 12/2018

Under november 2018 genomförde Proftest SYKE en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av PAH och PCB ämnen och kolväteoljan i förorenad jord. Denna jämförelse hade totalt 9 deltagarna. Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller medianen eller medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z- och E_n -värden. I denna jämförelse var 69 % av resultaten som värderades med z-värden tillfredsställande. Resultatet var tillfredsställande, om det devierade mindre än 15–30 % från referensvärdet. Av resultaten som värderades med E_n -värden 66 % var tillfredsställande.

Ett varmt tack till alla deltagarna i testet!

Nyckelord: PAH ämnen, PCB ämnen, kolväteoljan, förorenad jord, jordanalyser, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier

SISÄLLYS

Tiivistelmä • Abstract • Sammandrag	3
1 Johdanto	7
2 Toteutus	7
2.1 Vastuutahot	7
2.2 Osallistujat	8
2.3 Näytteet ja niiden toimitus	8
2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys	9
2.5 Palaute pätevyyskokeesta	9
2.6 Tulosten käsittely	9
2.6.1 Tulosaineiston esitestaus	9
2.6.2 Vertailuarvot	10
2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja tulosten arviointi	10
3 Tulokset ja niiden arviointi	11
3.1 Tulokset	11
3.2 Analyysimenetelmät	13
3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	13
4 Pätevyyden arviointi	14
5 Yhteenveto	16
6 Summary	16
Kirjallisuus	17
LIITE 1 : Pätevyyskokeen osallistujat	18
LIITE 2 : Näytteiden valmistus	19
LIITE 3 : Näytteiden homogeenisuuden testaus	22
LIITE 4 : Näytteiden säilyvyyden testaus	23
LIITE 5 : Palaute pätevyyskokeesta	24
LIITE 6 : Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	25
LIITE 7 : Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä	27
LIITE 8 : Osallistujakohtaiset tulokset	29
LIITE 9 : Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	38
LIITE 10 : Yhteenveto z-arvoista	57
LIITE 11 : Yhteenveto E_n -arvoista	58
LIITE 12 : z-arvot suuruusjärjestyksessä	59
LIITE 13 : Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	69
LIITE 14 : Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista	88

1 Johdanto

Proftest SYKE järjesti marraskuussa 2018 pätevyyskokeen laboratorioille, jotka määrittävät PAH- ja PCB-yhdisteitä sekä öljyhiilivetyjä maasta (ORG 12/2018). Osallistujille toimitettiin synteettiset näytteet jokaiseen yhdisteryhmään sekä yksi saastunut maanäyte. Pätevyyskokeessa näytteistä tuli määrittää 16 PAH-yhdisteen pitoisuus sekä niiden summapitoisuus, 7 PCB-yhdisteen pitoisuus sekä niiden summapitoisuus ja öljyhiilivety pitoisuus alueella >C10–C40.

Suomen ympäristökeskus (SYKE) toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättynä ympäristöalan vertailulaboratoriona Suomessa. Yksi tärkeimmistä vertailulaboratorion tarjoamista palveluista on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. Proftest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Pätevyyskokeen järjestämisessä noudatettiin standardia SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] ja sovellettiin standardia ISO 13528 [2] sekä IUPACin teknistä raporttia [3]. Pätevyyskokeen järjestäminen sisältyy akkreditoituun pätevyysalueeseen PCB- ja öljyhiilivety määritysten osalta. Pätevyyskoe antaa ulkopuolisen laadunarvion laboratoriotulosten keskinäisestä vertailtavuudesta sekä laboratorioden määritysten luotettavuudesta.

2 Toteutus

2.1 Vastuutahot

Järjestäjä

Proftest SYKE, Suomen ympäristökeskus SYKE, Laboratoriokeskus

Ultramariinikuja 4, 00430 Helsinki

Puhelin 0295 251 000, sähköposti: proftest@ymparisto.fi

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Riitta Koivikko	koordinaattori
Jari Nuutinen	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Ritva Väisänen	tekninen toteutus
Anne Markkanen	tekninen toteutus
Kirsi Rosendahl	tekninen toteutus
Helena Kutramoinen	tekninen toteutus

Analytiikan asiantuntija Jari Nuutinen (SYKE)

Tässä pätevyyskokeessa perehdytettiin analytiikan asiantuntijoiksi Mari Lehtonen (SYKE, PAH- ja PCB-yhdisteet) ja Laura Koskinen (SYKE, öljyhiilivedyt).

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeessa oli yhteensä 9 osallistujaa (Liite 1). Osallistujista 67 % käytti ainakin joissakin määrittelyissä akkreditoituja analyysimenetelmiä. Asiantuntijalaboratoriona toimi SYKE:n laboratoriokeskus (T003, www.finas.fi), jonka tunnus tässä pätevyyskokeessa oli 7 (SYKE, Helsinki).

Asiantuntijalaboratorion PCB-analyyseissä havaittiin pätevyyskokeen tulosten käsittelyn yhteydessä maanäytteen osalta analytiikkaan liittyvä ongelma, jonka takia saadut tulokset poikkeavat (ovat pienempiä) muiden osallistujien tuloksista. Havaitusta ongelmasta johtuen asiantuntijalaboratorion menetelmä otettiin pois aktiivikäytöstä. Asiantuntijalaboratorion menetelmään liittyvät ongelmat selvitetään ja menetelmä validoidaan uudelleen.

2.3 Näytteet ja niiden toimitus

Pätevyyskokeen osallistujille toimitettiin jokaiseen testattavaan yhdisteryhmään synteettinen näyte (PAH-yhdisteet: A1PAH, PCB-yhdisteet: A2PCB ja öljyhiilivedyt: A3OIL) sekä maanäyte (M4ORG). Näytteenvalmistus tehtiin asiantuntijalaboratoriossa (T003). Synteettiset näytteet valmistettiin punnitsemalla NIST-jäljitettävistä varmennetuista vertailuaineista tai niiden seoksista. Pätevyyskokeen testisuureet CAS-numeroineen on listattu taulukossa 1 ja näytteiden valmistus on esitetty tarkemmin liitteessä 2.

Maanäyte M4ORG oli pilaantunutta maata Pohjois-Suomesta. Maa-aines kuivattiin, seulottiin (<0,250 mm) ja homogenisoitiin järjestäjän toimesta. Homogenisoitu näyte jaettiin osanäytteisiin käyttäen värähtelevää syötönjakajaa (KVVY Tutkimus Oy, T064, www.finas.fi). Maanäytteeseen ei lisätty tutkittavia testisuureita.

Taulukko 1. Testisuureet ja niiden CAS-numerot.

PAH-yhdisteet <i>PAH compounds</i>		PCB-yhdisteet <i>PCB compounds</i>	Öljyhiilivedyt <i>Oil hydrocarbons</i>
Antraseeni, CAS 120-12-7 <i>Anthracene</i>	Fenantreeni, CAS 85-01-8 <i>Phenanthrene</i>	PCB-28, CAS 7012-37-5	>C10–C21
Asenaftteeni, CAS 83-32-9 <i>Acenaphthene</i>	Fluoranteeni, CAS 206-44-0 <i>Fluoranthene</i>	PCB-52, CAS 35693-99-3	>C21–C40
Asenaftyleeni, CAS 208-96-8 <i>Acenaphthylene</i>	Fluoreeni, CAS 86-73-7 <i>Fluorene</i>	PCB-101, CAS 37680-73-2	>C10–C40
Bentso[a]antraseeni, CAS 56-55-3 <i>Benzo[a]anthracene</i>	Indeno[1,2,3-cd]pyreeni, CAS 193-39-5 <i>Indeno[1,2,3-cd]pyrene</i>	PCB-118, CAS 31508-00-6	
Bentso[a]pyreeni, CAS 50-32-8 <i>Benzo[a]pyrene</i>	Kryseeni, CAS 218-01-9 <i>Chrysene</i>	PCB-138, CAS 35065-28-2	
Bentso[b]fluoranteeni, CAS 205-99-2 <i>Benzo[b]fluoranthene</i>	Naftaleeni, CAS 91-20-3 <i>Naphthalene</i>	PCB-153, CAS 35065-27-1	
Bentso[ghi]peryleeni, CAS 191-24-2 <i>Benzo[ghi]perylene</i>	Pyreeni, CAS 129-00-0 <i>Pyrene</i>	PCB-180, CAS 35065-29-3	
Bentso[k]fluoranteeni, CAS 207-08-9 <i>Benzo[k]fluoranthene</i>	Σ PAH ₁₆ SigmaPAH ₁₆	Σ PCB ₇ SigmaPCB ₇	
Dibentso[a,h]antraseeni, CAS 53-70-3 <i>Dibenzo[a,h]anthracene</i>			

Näytteet toimitettiin osallistujille 13.11.2018. Ne olivat perillä osallistujilla pääsääntöisesti 14.11.2018 ja kolmen osallistujan osalta 15.11.2018.

Näytteet pyydettiin analysoimaan 30.11.2018 mennessä.

Osallistajat raportoivat tuloksensa annetun aikataulun mukaisesti 30.11.2018 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille ProftestWEBin kautta sekä sähköpostitse 11.12.2018.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Aiempien pätevyyskokeiden pohjalta synteettisten näytteiden tiedetään olevan pysyviä pätevyyskokeen ajan. Maanäytteen (M4ORG) homogeenisuus testattiin neljällä näytteellä, joista analysoitiin jokainen yhdisteryhmä kahtena rinnakkaismäärityksenä. Homogeenisuustestin mukaan näytettä voitiin pitää homogeenisena (Liite 3).

Näytteen M4ORG säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 20 °C). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä mitattiin jokaisen yhdisteryhmän testisuureiden pitoisuuksia ja tuloksia verrattiin keskenään. Säilyvyystestin perusteella näytteet olivat säilyviä (Liite 4). Lisäksi kirjallisuuden ja aikaisemman kokemuksen perusteella näiden yhdisteryhmien testisuureiden tiedetään olevan pysyviä annetun analysointi-ajan puitteissa.

Näytteiden kuljetuslämpötilaa seurattiin lämpötilakontrollinäytteen avulla. Osallistujien ilmoittama näytteiden saapumislämpötila oli enintään 14,1 °C eli osallistujanäytteet pysyivät kuljetuksen ajan viileämpänä kuin säilyvyystestin lämpötila 20°C.

Synteettisten näytteiden säilyvyyttä kontrolloitiin kuljetuksen aikana mahdollisesti tapahtuvan painonmuutoksen avulla. Suurin sallittu painonmuutos oli 1 %. Painonmuutos kuljetuksen aikana oli keskimäärin 0,26 %, mikä perusteella näytteissä ei tapahtunut haihtumista kuljetuksen aikana.

2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Palautteet on koottu liitteeseen 5. Pätevyyskokeesta osallistujilta saatu palaute koski väärin raportoituja tuloksia ja järjestäjän antama palaute koski tulosten raportointia sekä Webropol-kyselyä (Liite 5). Kaikki saatu palaute on arvokasta ja sitä hyödynnetään toimintaa kehitettäessä.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Tulosaineiston esitestaus

Aineiston normaalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Grubbs- tai Hampel-testillä ennen tilastollista käsittelyä. Laskennassa tulosaineistosta hylättiin tulokset, jotka poikkesivat 5 kertaa sen

keskihajonnasta tai yli 50 % keskiarvosta. Jos tulokset olivat pienempiä kuin määrittäysraja, niitä ei sisällytetty tilastolliseen käsittelyyn.

Lisätietoa tilastollisesta käsittelystä on saatavilla Proftest SYKEN asiakasohjeessa [4].

2.6.2 Vertailuarvot

NIST jäljitettävää laskennallista arvoa käytettiin vertailuarvona kaikille testisuureille näytteissä A1PAH ja A2PCB. Muille testisuureille ja näytteille käytettiin vertailuarvona osallistujien tuloksista laskettua mediaania tai keskiarvoa ($n_{\text{stat}} < 12$). Jälkimmäiset vertailuarvot eivät ole metrologisesti jäljitettäviä. **Vertailuarvoja ei ole muutettu alustavien tuloslistojen lähetyksen jälkeen.**

Vertailuarvon laajennettu epävarmuus ($U_{\text{pt}}, k=2$) arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Synteettisille näytteille A1PAH ja A2PCB suurin epävarmuuden lähde oli lähtökemikaalien pohjapitoisuuksien epävarmuudet. Kun vertailuarvona käytettiin mediaania tai keskiarvoa, vertailuarvon epävarmuus arvioitiin keskihajonnan avulla. Laskennallisen vertailuarvon laajennettu epävarmuus (95 %:n luottamusväli) oli korkeintaan 1,2 %. Mediaanin tai keskiarvon avulla laskettujen vertailuarvojen laajennettu epävarmuus oli 5,0–48 % (Liite 6). Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot, niiden määrittäminen, laajennetut epävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus niiden testisuureiden osalta, joille on asetettu tavoitehajonta (katso Kappale 2.6.3). **Vertailuarvoja ei ole muutettu alustavien tulosten lähetyksen jälkeen.**

2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty tavoitehajonta ja tulosten arviointi

Tässä pätevyyskokeessa osallistujatuloksia arvioitiin sekä z-arvoilla että E_n -arvoilla.

Synteettisten näytteiden A1PAH, A2PCB ja A3OIL tulokset arvioitiin z-arvoilla. Tulosten arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän testisuureen pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon epävarmuus sekä osallistujien menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa ko. pitoisuusalueella. Tavoitehajonnaksi ($2 \times s_{\text{pt}}$, 95 %:n luottamusvälillä) asetettiin 15–30 % näytteestä ja testi-suureesta riippuen. **Tavoitehajontoja ei ole muutettu alustavien tuloslistojen toimituksen jälkeen.**

Suurella osalla maanäytteen M4ORG testisuureista oli vähän tuloksia ($n_{\text{stat}} < 6$) ja/tai tulosten hajonta oli suuri. Testisuureille pystyttiin kuitenkin asettamaan vertailuarvo sekä sen epävarmuus ja näytteen M4ORG tulokset arvioitiin käyttäen E_n -arvoja (*'Error, normalized'*). Arvolla voidaan arvioida osallistujan tuloksen ja vertailuarvon välistä eroa huomioiden tuloksen laajennettu mittausepävarmuus ja vertailuarvon laajennettu epävarmuus. E_n -arvo on voitu laskea ainoastaan niille tuloksille, joille osallistuja on ilmoittanut mittausepävarmuuden.

E_n -arvo lasketaan kaavalla:

$$(E_n)_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{U_i^2 + U_{pt}^2}}, \text{ missä}$$

x_i = yksittäisen osallistujan tulos, x_{pt} = vertailuarvo, U_i = yksittäisen osallistujan tuloksen laajennettu mittausepävarmuus ja U_{pt} = vertailuarvon laajennettu epävarmuus.

E_n -arvojen tulkinnassa arvot $-1,0 < E_n < 1,0$ kuvaavat hyväksyttävää tulosta, mikäli mittausepävarmuudet ovat realistisella tasolla. Arvot $E_n \geq 1,0$ tai $E_n \leq -1,0$ kuvaavat mittausepävarmuuden uudelleen arvioinnin tai menetelmän uudelleen validoinnin tarvetta.

Kun vertailuarvona käytettiin osallistujatulosten keskiarvoa tai mediaania, sen luotettavuutta arvioitiin kriteerillä $u_{pt} / s_{pt} \leq 0,3$; kriteerissä u_{pt} on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_{pt} on tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri täyttyi pääsääntöisesti, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina.

Kun vertailuarvona käytettiin osallistujatulosten keskiarvoa tai mediaania ja arvio tehtiin z-arvolla, arvioinnissa käytettävän tavoitehajonnan luotettavuutta ja samalla z-arvon luotettavuutta arvioitiin vertaamalla tulosaineiston keskihajonnan (s) ja asetetun tavoitehajonnan (s_{pt}) suhdetta, jonka pitäisi olla pienempi kuin 1,2 [3]. Tämä yhtenevyyskriteeri täyttyi kaikkien kyseisten määritysten osalta.

Vertailuarvon luotettavuuskriteeri ei täytynyt seuraavan testisuureen osalta, mikä heikentää tuloksen arvioinnin luotettavuutta:

Näyte	Testisuure
A3OIL	>C10-C21

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulokset

Tämän raportin tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Osallistujakohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1 sekä yhteenvedot z- ja E_n -arvoista liitteissä 10 ja 11. Liitteessä 12 z-arvot on esitetty suuruusjärjestyksessä.

Tulosten keskihajonnat olivat synteettisillä näytteillä välillä 1,4–32 % ja maanäytteellä välillä 5,0–59 % (Taulukko 1). Synteettisen näytteen summatulokselle ΣPAH_{16} robusti keskihajonta oli 6,3 % ja summatulokselle ΣPCB_7 25 %.

Taulukko 1. Yhteenvedo pätevyyskokeen ORG 12/2018 tuloksista.

Table 1. Summary of the results in the proficiency test ORG 12/2018.

Testisuure	Näyte	Yksikkö	Vertailuarvo	Keski-arvo	Rob. ka	Mediaani	s %	Srob %	2 x Spt %	n _{all}	Hyv. z %	Hyv. E _n %
>C10-C21	A3OIL	mg/ml	0,80	0,83		0,80	13,9		30	6	100	-
	M4ORG	mg/kg	400	376		400	27,8		-	6	-	60
>C10-C40	A3OIL	mg/ml	1,72	1,76		1,72	9,4		25	6	100	-
	M4ORG	mg/kg	2626	2517		2626	18,8		-	6	-	67
>C21-C40	A3OIL	mg/ml	0,95	0,95		0,95	10,6		30	6	100	-
	M4ORG	mg/kg	2199	2140		2199	18,5		-	6	-	60
Acenaphthene	A1PAH	ng/ml	896	974	1004	957	8,1	12,3	20	7	71	-
	M4ORG	µg/kg	12,8	13,0		12,8	30,5		-	7	-	75
Acenaphthylene	A1PAH	ng/ml	1792	1878	1628	1830	6,2	30,7	20	7	71	-
	M4ORG	µg/kg	99,0	80,7		99,0	43,8		-	7	-	60
Anthracene	A1PAH	ng/ml	89,6	88,2	87,2	89,1	19,7	20,0	20	7	71	-
	M4ORG	µg/kg	70,6	69,0		70,6	54,4		-	7	-	60
Benzo[a]anthracene	A1PAH	ng/ml	89,6	82,5		81,1	12,4		20	7	71	-
	M4ORG	µg/kg	342	329		342	12,7		-	7	-	71
Benzo[a]pyrene	A1PAH	ng/ml	89,6	89,7	89,7	91,0	27,1	30,7	20	8	50	-
	M4ORG	µg/kg	445	490		445	28,0		-	7	-	57
Benzo[b]fluoranthene	A1PAH	ng/ml	179	158	178	159	8,2	24,2	20	8	63	-
	M4ORG	µg/kg	508	534	679	508	22,5	45,5	-	7	-	57
Benzo[ghi]perylene	A1PAH	ng/ml	179	186	197	190	18,0	24,6	20	8	63	-
	M4ORG	µg/kg	687	767		687	25,5		-	7	-	57
Benzo[k]fluoranthene	A1PAH	ng/ml	89,6	97,8	97,8	109,0	23,0	26,1	20	8	25	-
	M4ORG	µg/kg	381	389		381	29,7		-	7	-	100
Chrysene	A1PAH	ng/ml	89,6	93,6	92,7	95,0	15,3	15,3	20	7	86	-
	M4ORG	µg/kg	448	522	522	448	45,0	51,0	-	7	-	57
Dibenzo[a,h]anthracene	A1PAH	ng/ml	179	176		185	24,6		20	7	43	-
	M4ORG	µg/kg	129	138		129	15,6		-	7	-	67
Fluoranthene	A1PAH	ng/ml	179	179	179	174	20,5	23,2	20	8	63	-
	M4ORG	µg/kg	545	563		545	36,4		-	7	-	57
Fluorene	A1PAH	ng/ml	179	189	184	176	18,5	14,9	20	7	86	-
	M4ORG	µg/kg	21,4	21,2		21,4	31,4		-	7	-	100
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	A1PAH	ng/ml	89,6	95,1	102,7	100,0	25,7	34,4	20	8	63	-
	M4ORG	µg/kg	610	610		547	26,6		-	7	-	83
Naphthalene	A1PAH	ng/ml	896	928	950	935	6,2	9,5	20	7	86	-
	M4ORG	µg/kg	41,6	43,1		41,6	47,1		-	7	-	80
PCB-101	A2PCB	ng/ml	14,6	14,1	14,1	14,3	21,2	24,1	20	8	63	-
	M4ORG	µg/kg	580	569		580	10,5		-	7	-	57
PCB-118	A2PCB	ng/ml	8,23	8,11	8,17	8,59	30,5	32,6	20	8	75	-
	M4ORG	µg/kg	446	452		446	31,8		-	7	-	71
PCB-138	A2PCB	ng/ml	17,9	18,3	17,5	19,0	14,5	21,9	20	8	63	-
	M4ORG	µg/kg	549	546		549	5,0		-	7	-	57
PCB-153	A2PCB	ng/ml	22,4	23,0	23,0	23,2	17,4	19,7	20	8	63	-
	M4ORG	µg/kg	437	437		480	37,5		-	7	-	57
PCB-180	A2PCB	ng/ml	8,22	8,27	8,27	8,50	19,4	21,9	20	8	63	-
	M4ORG	µg/kg	145	150		145	58,7		-	7	-	57
PCB-28	A2PCB	ng/ml	8,22	9,32	9,04	9,08	31,6	29,3	30	8	75	-
	M4ORG	µg/kg	716	731		716	30,3		-	7	-	71

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen ORG 12/2018 tuloksista.

Table 1. Summary of the results in the proficiency test ORG 12/2018.

Testisuure	Näyte	Yksikkö	Vertailuarvo	Keski-arvo	Rob. ka	Mediaani	s %	S _{rob} %	2 x S _{pt} %	n _{all}	Hyv. z %	Hyv. E _n %
PCB-52	A2PCB	ng/ml	8,21	8,27	8,27	7,99	27,8	31,5	20	8	75	-
	M4ORG	µg/kg	742	729		742	31,6		-	7	-	71
Phenanthrene	A1PAH	ng/ml	89,6	87,2		85,9	16,3		20	7	57	-
	M4ORG	µg/kg	275	281		275	33,1		-	7	-	71
Pyrene	A1PAH	ng/ml	89,6	90,9	90,9	92,5	23,7	26,8	20	7	57	-
	M4ORG	µg/kg	573	567	567	573	50,7	57,5	-	7	-	57
SigmaPAH ₁₆	A1PAH	ng/ml	5197	5143	5309	5157	1,4	6,3	15	7	100	-
	M4ORG	µg/kg	5080	5653	5653	5080	42,6	48,3	-	7	-	60
SigmaPCB ₇	A2PCB	ng/ml	87,8	87,2	88,6	94,6	25,2	24,5	20	8	63	-
	M4ORG	µg/kg	3485	3485		3100	17,3		-	7	-	60

Testisuure: *Measurand*, Näyte: *Sample*, Yksikkö: *Unit*, Vertailuarvo: *Assigned value*, Keskiarvo: *Mean*, Rob. ka: Robusti keskiarvo, *The robust mean*, s %: Keskihajonta prosentteina, *The standard deviation as percent*, S_{rob} %: Robusti keskihajonta prosentteina, *The robust standard deviation as percent*, 2xS_{pt} %: Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta, 95%:n luottamusvälillä, *The standard deviation for proficiency assessment at the 95 % confidence level*, n_{all}: Osallistujien kokonaismäärä, *The total number of the participants*, Hyv. z %: Niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| \leq 2$, *The results (%), where $|z| \leq 2$* , Hyv. E_n %: Niiden tulosten osuus (%), joissa $|E_n| < 1$, *The results (%), where $|E_n| < 1$* .

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeen osallistujien tulokset on esitetty analyysimenetelmittäin liitteessä 13. Analyysimenetelmien välistä tilastollista tarkastelua ei voitu tehdä pienen tulosaineiston vuoksi. Osallistujien käyttämien menetelmien tarkemmat kuvaukset pyydettiin raportoimaan Webropol-kyselyn kautta. Kyselyyn vastasi vain kaksi osallistujaa, mistä syystä vastauksia ei käsitellä tässä raportissa.

Kaikki osallistujat määrittivät PAH-yhdisteet GC-MS-laitteistolla. Öljyhiilivedyt määritettiin joko GC-FID-laitteistolla (näytteestä ja testisuureesta riippuen 4–5 osallistujaa) tai GC-MS-laitteistolla (1–2). GC-FID-laitteistoa käytettiin synteettisen näytteen määrittämisen hiukan enemmän kuin maanäytteen määrittämiseen. PCB-yhdisteiden määrittämiseen käytettiin pääosin GC-MS-laitteistoa (näytteestä ja testisuureesta riippuen 5–6 osallistujaa), lisäksi määrittäisiin käytettiin GC-ECD-laitteistoa (2 osallistujaa, Liite 13).

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Osallistujia pyydettiin ilmoittamaan tulostensa laajennetut mittausepävarmuudet ($k=2$) prosentteina (Taulukko 2). Osallistujista 89 % ilmoitti mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan. Määrä oli melko samalla tasolla kuin edellisissä vastaavissa pätevyyskokeissa [5, 6, 7]. Mittausepävarmuutta ei ilmoitettu kaikille akkreditoituina raportoiduille tuloksille. Optimaalisella menetelmällä laajennettu mittausepävarmuus ($k=2$) on tyypillisesti 20–40 %. Lähellä menetelmän määritysrajaa suhteellinen mittausepävarmuus on tätä suurempi.

Osallistujat käyttivät mittausepävarmuuden arviointiin yleisimmin sisäisiä laadunohjaustuloksia (synteettinen näyte sekä rutiininäytteiden rinnakkaistulokset, Liite 14). Muita käytettyjä menettelyjä olivat sisäisen laadunohjauksen ja pätevyyskoetulosten hyödyntäminen sekä

menetelmävalidoinnin avulla tehty arvio. Yksi osallistuja oli hyödyntänyt mittausepävarmuuden arvioinnissa MUKit-mittausepävarmuusohjelmaa, joka on vapaasti saatavilla SYKEN kalibrointilaboratorion kotisivulta: www.syke.fi/envical [8]. Mittausepävarmuuden arviointimenettely ei vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (Liite 14).

Taulukko 2. Osallistujien raportoimien laajennettujen mittausepävarmuuksien ($k = 2$, $U_i\%$) vaihteluvälit.
Table 2. The range of the expanded measurement uncertainties ($k=2$, $U_i\%$) reported by the participants.

Testisuure <i>Measurand</i>	A1PAH / A2PCB / A3OIL $U_i\%$	M4ORG $U_i\%$
>C10-C21	18 – 40	18 – 40
>C10-C40	18 – 40	13 – 40
>C21-C40	18 – 40	13 – 40
Acenaphthene	20 – 40	30 – 45
Acenaphthylene	30 – 100 ¹⁾	30 – 100
Anthracene	25 – 40	20 – 57
Benzo[a]anthracene	25 – 40	20 – 45
Benzo[a]pyrene	14 – 40	20 – 44
Benzo[b]fluoranthene	14 – 40	20 – 40
Benzo[ghi]perylene	14 – 40	25 – 45
Benzo[k]fluoranthene	14 – 40	30 – 59
Chrysene	25 – 40	20 – 40
Dibenzo[a,h]anthracene	25 – 40	25 – 45
Fluoranthene	14 – 40	20 – 45
Fluorene	20 – 40	25 – 70
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	14 – 40	25 – 44
Naphthalene	20 – 40	30 – 50
PCB-101	30 – 60	30 – 50
PCB-118	25 – 60	25 – 50
PCB-138	30 – 60	30 – 50
PCB-153	30 – 60	30 – 50
PCB-180	20 – 60	20 – 50
PCB-28	30 – 60	30 – 50
PCB-52	15 – 60	15 – 50
Phenanthrene	30 – 40	22 – 40
Pyrene	30 – 40	20 – 45
SigmaPAH ₁₆	30 – 40	30 – 44
SigmaPCB ₇	30 – 50	30 – 50

¹⁾ Taulukossa tummennettuna raportoidut, yli 50 % mittausepävarmuudet.

4 Pätevyyden arviointi

Tuloksia arvioitiin z- ja E_n -arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

Kriteeri / Criteria	Arviointi / Performance
$ z \leq 2$	Hyväksyttävä / Satisfactory
$2 < z < 3$	Kyseenalainen / Questionable
$ z \geq 3$	Ei-hyväksyttävä / Unsatisfactory
$-1,0 < E_n < 1,0$	Hyväksyttävä / Satisfactory
$E_n \leq -1,0$ tai $E_n \geq 1,0$	Ei-hyväksyttävä / Unsatisfactory

Osallistujien pätevyyden arviointi osallistujakohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Pätevyysko-
keessa oli yhteensä 9 osallistujaa. Synteettisten näytteiden tulokset arvioitiin z-arvojen
perusteella ja tuloksista oli hyväksyttäviä 69 %, kun tulosten sallittiin vaihdella 15–30 %
vertailuarvosta (Liite 10). Maanäytteen tulokset arvioitiin E_n -arvoilla ja tuloksista oli
hyväksyttäviä 66 % (Liite 11). Osallistujista 67 % ilmoitti tuloksensa akkreditoituna ainakin
joidenkin määritysten osalta ja näistä oli hyväksyttyjä z-arvoilla arvioituna 74 %. Yhteenveto
pätevyyskokeesta ja vertailu edellisiin vastaaviin pätevyyskokeisiin esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3. Yhteenveto pätevyyden arvioinnista.

Table 3. Summary of the performance evaluation.

Näyte Sample	Testisuure Measurand	$2 \times S_{pt}\%$	Hyväksyttäviä tuloksia, % Satisfactory results, %		Huomioita Remarks
			z	E_n	
A1PAH	PAH-yhdisteet / PAH compounds	20	64	–	Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa PAH-yhdisteillä oli hyväksyttäviä tuloksia 68 % ($2 \times S_{pt}$ oli 15 %) [7]. Erinomainen menestyminen Σ PAH ₁₆ - määrittäksessä.
	Σ PAH ₁₆	15	100	–	
A2PCB	PCB-yhdisteet / PCB compounds	20–30	68	–	Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 74 % ($2 \times S_{pt}$ oli 20 %) ja 71 %, vastaavasti [6].
	Σ PCB ₇	20	63	–	
A3OIL	Öljyhiilivedyt / Oil hydrocarbons	25–30	100	–	Erinomainen menestyminen. Vertailuarvon luotettavuuskriteeri ei täytynyt testi- suureen >C10-C21 osalta. Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 94 % ($2 \times S_{pt}$ oli 20–30 %) [5].
M4ORG	PAH-yhdisteet / PAH compounds	–	–	69	Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa tulokset arvioitiin z-arvoilla ja niistä oli hyväksyttäviä 74 % ($2 \times S_{pt}$ oli 30–50 %) [7].
	Σ PAH ₁₆	–	–	60	
	PCB-yhdisteet / PCB compounds	–	–	63	Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa tulokset arvioitiin z-arvoilla ja niistä oli hyväksyttäviä 84 % ($2 \times S_{pt}$ oli 30 %) ja 88 % ($2 \times S_{pt}$ oli 25 %), vastaavasti [6].
	Σ PCB ₇	–	–	60	
	Öljyhiilivedyt / Oil hydrocarbons	–	–	62	Edellisessä vastaavassa pätevyyskokeessa tulokset arvioitiin z-arvoilla ja niistä oli hyväksyttäviä 91 % ($2 \times S_{pt}$ oli 30–40 %) [5].

5 Yhteenveto

Proftest SYKE järjesti marraskuussa 2018 pätevyyskokeen laboratorioille, jotka määrittävät PAH- ja PCB-yhdisteitä sekä öljyhiilivetyjä maasta (ORG 12/2018). Pätevyyskokeen osallistujille toimitettiin synteettiset näytteet jokaiseen yhdisteryhmään sekä yksi maanäyte. Pätevyyskokeessa oli 9 osallistujaa.

Testisuureen vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten mediaania tai keskiarvoa. Vertailuarvolle laskettiin laajennettu epävarmuus 95 % luottamustas- välillä. Vertailuarvon laajennettu epävarmuus oli korkeintaan 1,2 % laskennallista vertailuarvoa käytettäessä ja kun vertailuarvo määritettiin muilla keinoin, sen laajennettu epävarmuus vaihteli välillä 5,0–48 %.

Synteettisten näytteiden osalta pätevyyden arviointi tehtiin z-arvojen avulla ja tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 15–30 %. Tuloksista oli hyväksyttäviä 69 %. Suurella osalla maanäytteen testisuureista oli vähän tuloksia tai tulosten hajonta oli suuri. Maanäytteen testi- suureille pystyttiin asettamaan vertailuarvo sekä sen epävarmuus ja näytteen tulokset arvioitiin käyttäen E_n -arvoja. Maanäytteen tuloksista oli hyväksyttäviä 66 %.

6 Summary

Proftest SYKE carried out the proficiency test (PT) for the analysis of PAH and PCB compounds and oil hydrocarbons in soil in November 2018 (ORG 12/2018). The participants received synthetic sample for each compound group and a contaminated soil sample. In total 9 laboratories participated in this proficiency test.

Either the calculated concentration or median/mean of the reported participant results was used as the assigned value. The uncertainty for the assigned value was estimated at the 95 % confidence level and for calculated assigned values it was up to 1.2 % and for the assigned values based on the mean or median of the reported participant results the uncertainty was 5.0–48 %.

The evaluation of the performance was based on the z and E_n scores. For the synthetic samples, the performance evaluation was based on z scores which were calculated using the standard deviation for proficiency assessment at 95 % confidence level. Altogether 69 % of the results of the synthetic samples were satisfactory when the result was accepted to deviate from the assigned value by 15 to 30 %. As for the soil sample, the number of results was low or the deviation of the results was high and therefore the performance evaluation for all the measurands of the soil sample was based on the E_n scores. For soil sample, 66 % of the results were satisfactory.

KIRJALLISUUS

1. SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
2. ISO 13528, 2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196, www.iupac.org.
4. Profitest SYKE Asiakasohje: www.syke.fi/proftest → Käynnissä olevat pätevyyskokeet <http://www.syke.fi/download/noname/%7B6D1B07E4-A57A-43FA-BAD1-3F12FE908CE0%7D/34499>.
5. Koivikko, R., Nuutinen, J., Ilmakunnas, M. (2018) Interlaboratory Proficiency Test 13/2017. Oil hydrocarbons in water and soil. Reports of the Finnish Environment Institute 8/2018. <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/233443>.
6. Koivikko, R., Nuutinen, J., Ilmakunnas, M. (2016) Interlaboratory Proficiency Test 09/2015. PCB compounds in soil. Reports of the Finnish Environment Institute 12/2016. <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/160804>.
7. Korhonen-Ylönen, K., Nuutinen, J., Leivuori, M., Ilmakunnas, M. (2011) Laboratorioiden välinen pätevyyskoe SYKE 8c/2010. PAH-yhdisteiden määrittäminen vedestä ja maasta. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 10/2011. <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/39839>.
8. Näykki, T., Virtanen, A., Leito, I., 2012. Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation. Accred. Qual. Assur. 17: 603-612. *MUKIT website*: www.syke.fi/envical.
9. Magnusson B., Näykki T., Hovind H., Krysell M., Sahlin E., 2017. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest Report TR 537 (ed. 4). (<http://www.nordtest.info>)

LIITE 1: Pätevyyskokeen osallistujat

Participants in the proficiency test

Maa / Country	Osallistuja / Participant
Suomi / Finland	BestLab Oy Eurofins Ahma Oy, Rovaniemi KVVY Tutkimus Oy, Tampere MetropoliLab Oy SGS Finland Oy, Kotka SSAB Europe Raahe, Raahe SYKE, Helsingin toimipaikka SYNLAB Analytics & Services Finland Oy Tampereen asbesti- ja kuitulaboratorio Oy

LIITE 2: Näytteiden valmistus

Sample preparation

Näytteet valmistettiin asiantuntijalaboratoriossa (T003, www.finas.fi). Synteettiset näytteet valmistettiin gravimetrisesti käyttäen Dr. Ehrenstorferin ja Ultra Scientificin NIST-jäljitettäviä varmennettuja vertailuaineita (Taulukko I). Liuosten laimentamiseen käytettiin iso-oktaania (A1PAH ja A2PCB) ja heksaania (A3OIL).

Taulukko I. Näytteiden valmistuksessa käytetyt kaupalliset seokset, yksittäiset yhdisteet ja liuottimet.

Näyte	Testisuureet	Seosten ja yksittäisten yhdisteiden tuotetunnisteet / Liuotin	Yhdiste, Valmistaja, Pitoisuus, Liuotin
A1PAH	Naftaleeni, Asenaftyleeni, Asenaftteeni, Fluoreeni, Fenantreeni, Antraseeni, Fluoranteeni, Pyreeni, Bentso[a]antraseeni, Kryseeni, Bentso[b]fluoranteeni, Bentso[k]fluoranteeni, Bentso[a]pyreeni, Indeno[1,2,3-cd]pyreeni, Dibentso[a,h]antraseeni ja Bentso[ghi]peryleeni	DRE-XA06100100AM	PAH Mix 61, Dr. Ehrenstorfer, 100-2000 µg/ml, asetonissa/metanolissa
A2PCB	PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 ja PCB-180	CUS-13245	Custom Standard, Ultra scientific analytical solutions, 1001 - 1004 ng/ml, iso-oktaanissa
	PCB-101	CIL-PCB-101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl, Dr. Ehrenstorfer, 35 µg/ml, iso-oktaanissa
	PCB-138	CIL-PCB-138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl, Dr. Ehrenstorfer, 35 µg/ml, iso-oktaanissa
	PCB-153	CIL-PCB-153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl, Dr. Ehrenstorfer, 35 µg/ml, iso-oktaanissa
A3OIL	Diesel	DRE-C03009000	Diesel Oil (without additives), Dr. Ehrenstorfer
	Mineraaliöljy	DRE-CA03009010	Mineral Oil Heavy, Dr. Ehrenstorfer
	Iso-oktaani	Isooctane	Merck, SupraSolv, Purity 99.8 %
	Heksaani	Hexane	Honeywell, 34484 Riedel-de Haen, Chromasolv, Purity 95 %

NÄYTE A1PAH

Synteettistä näytettä A1PAH valmistettaessa PAH Mix 61-seoksesta tehtiin kaksi laimennosta (Taulukko II). Laimennus PAH-1 valmistettiin sekoittamalla 0,20219 g PAH Mix 61 -seosta ja 6,87265 g iso-oktaania. Lopullinen näyte A1PAH valmistettiin sekoittamalla 2,55435 g PAH-1 -laimennosta ja 69,04098 g iso-oktaania. Kaupallisen seoksen sekä näytteen A1PAH pitoisuudet testisuureittain on esitetty taulukossa III.

Taulukko II. A1PAH näytteen punnitustulokset.

Seos / Liuotin	PAH-1 [g]	A1PAH [g]
PAH mix 61	0,20219	-
PAH-1	-	2,55435
Iso-oktaani	6,87265	69,041

Taulukko III. PAH kantaliuoksen ja A1PAH näytteen laskennalliset pitoisuudet.

Testisuure	PAHmix61 [$\mu\text{g/ml}$]	A1PAH [ng/ml]
Acenaphthene	1000	896
Acenaphthylene	2000	1792
Anthracene	100	89,6
Benzo[a]anthracene	100	89,6
Benzo[a]pyrene	100	89,6
Benzo[b]fluoranthene	200	179
Benzo[ghi]perylene	200	179
Benzo[k]fluoranthene	100	89,6
Chrysene	100	89,6
Dibenzo[a,h]anthracene	200	179
Fuoranthene	200	179
Fluorene	200	179
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	100	89,6
Naphthalene	1000	896
Phenanthrene	100	89,6
Pyrene	100	89,6
SigmaPAH ₁₆	5800	5197

NÄYTE A2PCB

Synteettistä näytettä A2PCB varten valmistettiin kolmesta yksittäisestä PCB-yhdisteestä seos PCB-2 punnitsemalla (Taulukko IV). Lopullinen näyte A2PCB valmistettiin PCB-2 seoksesta (1,03992 g) ja CUS-13245 seoksesta (0,56432 g) laimentamalla iso-oktaanilla (67,20225 g). Kaupallisten seosten sekä näytteen A2PCB pitoisuudet testisuureittain on esitetty taulukossa V.

Taulukko IV. Synteettisen näytteen A2PCB punnitustulokset.

Seos / Liuotin	PCB-2 [g]	A2PCB [g]
CIL-PCB-101	0,08237	-
CIL-PCB-138	0,12481	-
CIL-PCB-153	0,18418	-
PCB-2	-	1,03992
CUS-13245	-	0,56432
Iso-oktaani	6,50670	67,20225

Taulukko V. PCB kantaliuosten ja näytteen A2PCB laskennalliset pitoisuudet.

Testisuure	Yksittäiset yhdisteet [ng/ml]	CUS-13245 [ng/ml]	A2PCB [ng/ml]
PCB-28		1002	8,22
PCB-52		1001	8,21
PCB-101	35,1	1004	14,6
PCB-118		1004	8,23
PCB-138	35,3	1004	17,9
PCB-153	35,2	1003	22,4
PCB-180		1002	8,22
SigmaPCB ₇			87,8

NÄYTE A3OIL

Näyte A3OIL valmistettiin sekoittamalla kaupallista dieselöljyä (Diesel Oil 0,10150 g), mineraaliöljyä (Mineral Oil Heavy 0,10449 g) ja heksaania (65,00040 g). Laskennallinen öljyhiilivetyjen >C10-C40 pitoisuus 2,192 mg/ml.

Mineraaliöljyssä havaittiin olevan mukana myös määritettävän hiilivetyalueen >C10–C40 ulkopuolella olevia yhdisteitä, mistä syystä laskennallinen pitoisuus oli osallistujatuloksia korkeampi. Tästä syystä vertailuarvona käytettiin osallistujatulosten mediaania.

LIITE 3: Näytteiden homogeenisuuden testaus

Homogeneity of the samples

Homogeenisuuskriteerit / Criteria for homogeneity

$$s_{\text{anal}}/s_h < 0,5$$

$$s_{\text{sam}}^2 < c, \text{ missä}$$

s_h = homogeenisuustestauksessa käytetty tavoitehajonta
(standard deviation for testing of homogeneity)

s_{anal} = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä
(analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample)

s_{sam} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta
(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)

$$c = F1 \times s_{\text{all}}^2 + F2 \times s_a^2, \text{ missä}$$

$$s_{\text{all}}^2 = (0,3 \times s_{\text{pt}})^2$$

$F1$ ja $F2$ ovat F-jakauman taulukoituja, osanäytteiden lukumäärän mukaisia vakioita [3].

($F1$ and $F2$ are constants of F distribution derived from the standard statistical tables for the tested number of samples [3].)

Testisuure/Näyte Measurand/Sample	Pitoisuus Concentration	n	s_h % ¹⁾	s_h	s_{anal}	s_{anal}/s_h	$s_{\text{anal}}/s_h < 0,5?$	s_{sam}^2	c	$s_{\text{sam}}^2 < c?$
M4ORG										
>C10-C40	3620 mg/kg	4	12,5	452	200	0,44	Kyllä / Yes	0,00	214094	Kyllä / Yes
Benzo[a]anthracene	339 µg/kg	4	10	33,9	20,3	0,60	Ei / No ²⁾	0,00	1419	Kyllä / Yes
Chrysene	309 µg/kg	4	10	30,9	8,2	0,27	Kyllä / Yes	147	412	Kyllä / Yes
Naphthalene	41,0 µg/kg	4	10	4,1	1,68	0,41	Kyllä / Yes	1,02	11,9	Kyllä / Yes
PCB-28 ³⁾	167 µg/kg	4	15	25,0	5,05	0,20	Ei / No ²⁾	0,00	218	Kyllä / Yes
PCB-101 ³⁾	374 µg/kg	4	10	37,4	15,1	0,40	Kyllä / Yes	590	967	Kyllä / Yes
PCB-153 ³⁾	81,4 µg/kg	4	10	8,14	2,98	0,37	Kyllä / Yes	0,00	40,4	Kyllä / Yes
PCB-180 ³⁾	58,6 µg/kg	4	10	5,86	3,94	0,67	Ei / No ²⁾	0,00	51,5	Kyllä / Yes
Pyrene	530 µg/kg	4	10	53,0	23,9	0,45	Kyllä / Yes	411	2254	Kyllä / Yes

¹⁾ Homogeenisuuskriteeriä laskettaessa s_h -arvona käytettiin kyseisen testisuureen synteettiselle näytteelle asetettua standardihajonnan (s_{pt}) arvoa. / For calculations the standard deviation (s_{pt}) set for corresponding synthetic sample was used as s_h .

²⁾ Ero sisältyy analyttiseen virheeseen / The difference is within the analytical error.

³⁾ Testatulosten ero vertailuarvoon johtuu asiantuntijalaboratorion systemaattisesta virheestä. / The test results differ from the assigned value due to systematic error in the expert laboratory.

Johtopäätös: Laskennassa käytetyt tavoitehajonnat ovat maanäytteelle hyvin alhaisia, mistä syystä osalla testisuureista kriteerit eivät täyty. Näiden testisuureiden osalta havaittu ero kuitenkin sisältyy analyttiseen virheeseen. Tästä syystä näytettä voitiin pitää homogeenisena.

Conclusion: The standard deviations used for calculations are very small for soil sample, thus, for some measurands the criteria is not fulfilled, but the difference is within the analytical error. The samples could be considered to be homogeneous.

LIITE 4: Näytteiden säilyvyyden testaus

Stability of the samples

Näytteet toimitettiin osallistujille 13.11.2018. Näytteet pyydettiin analysoimaan 30.11.2018 mennessä.

Näytteiden säilyvyys testattiin määrittämällä testisuureiden pitoisuudet kahdessa eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä.

Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability: $D < 0,3 \times s_{pt}$, missä

$$D = \frac{|\text{tulos säilytyslämpötilassa } 20^\circ\text{C} - \text{tulos säilytyslämpötilassa } 4^\circ\text{C}|}{\text{the result at } 20^\circ\text{C} - \text{the result at } 4^\circ\text{C}}$$

s_{pt} = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta) (*standard deviation for proficiency assessment*)

Näyte Sample Testisuure Measurand [yksikkö] [unit]	Vertailuarvo Assigned value	Säilytys Stored 4°C	Säilytys Stored 20°C	D	$0,3 \times s_{pt}^{1)}$	$D < 0,3 \times s_{pt} ?$
A1PAH						
Acenaphthylene [ng/ml]	1792	1759	1799	40,0	53,8	Kyllä / Yes
Anthracene [ng/ml]	89,6	89,1	91,4	2,30	2,69	Kyllä / Yes
Benzo[a]anthracene [ng/ml]	89,6	80,2	79,4	0,80	2,69	Kyllä / Yes
Benzo[b]fluoranthene [ng/ml]	179	148	151	3,45	5,37	Kyllä / Yes
Chrysene [ng/ml]	89,6	78,8	79,0	0,20	2,69	Kyllä / Yes
Fluorene [ng/ml]	179	160	164	3,70	17,9	Kyllä / Yes
Phenanthrene [ng/ml]	89,6	90,0	91,9	1,95	2,69	Kyllä / Yes
A2PCB						
PCB-28 [ng/ml]	8,22	6,80	6,73	0,07	0,37	Kyllä / Yes
PCB-118 [ng/ml]	8,23	6,68	6,79	0,11	0,25	Kyllä / Yes
PCB-153 [ng/ml]	22,4	16,5	16,8	0,21	0,67	Kyllä / Yes
A3OIL						
>C10-C40 [mg/ml]	1,72	1,74	1,73	0,012	0,065	Kyllä / Yes
M4ORG						
>C10-C40 [mg/kg]	2626	2513	2521	7,50	98,5	Kyllä / Yes
Acenaphthylene [µg/kg]	99,0	41,8	42,3	0,55	2,97	Kyllä / Yes
Anthracene [µg/kg]	70,6	53,2	52,9	0,35	2,12	Kyllä / Yes
Benzo[a]anthracene [µg/kg]	342	364	356	7,90	10,3	Kyllä / Yes
Benzo[b]fluoranthene [µg/kg]	508	508	476	32,6	15,2	Ei / No ²⁾
Chrysene [µg/kg]	448	359	338	20,9	13,4	Ei / No ²⁾
Fluorene [µg/kg]	21,4	19,8	21,1	1,30	0,64	Ei / No ²⁾
PCB-28 [µg/kg] ³⁾	716	102	109	6,99	32,2	Kyllä / Yes
PCB-118 [µg/kg] ³⁾	446	52,1	56,5	4,34	13,4	Kyllä / Yes
PCB-153 [µg/kg] ³⁾	437	45,9	45,8	0,09	13,1	Kyllä / Yes
Phenanthrene [µg/kg]	275	257	241	16,0	8,25	Ei / No ²⁾

¹⁾ Säilyvyyskriteeriä laskettaessa näytteen M4ORG osalta s_{pt} -arvona käytettiin kyseisen testisuureen synteettiselle näytteelle asetettua standardihajonnan arvoa. / For calculations of the sample M4ORG the standard deviation (s_{pt}) set for corresponding synthetic sample was used.

²⁾ Ero sisältyy analyttiseen virheeseen. / The difference is within the analytical error.

³⁾ Testaustulosten ero vertailuarvoon johtuu asiantuntijalaboratorion systemaattisesta virheestä. / The test results differ from the assigned value due to systematic error in the expert laboratory.

Johtopäätös: Laskennassa käytetyt tavoitehajonnat ovat maanäytteelle hyvin alhaisia, mistä syystä osalla testisuureista kriteeri ei täyty. Ero kuitenkin sisältyy analyttiseen virheeseen. Maanäytteen kaikkien PCB-määritysten osalta havaitut erot sisältyvät analyttiseen virheeseen. Testitulosten perusteella näytteitä voidaan pitää säilyvinä.

Conclusion: The standard deviation used for calculation is very small for soil sample, thus for some measurands the criterion is not fulfilled, but the difference is within the analytical error. For PCB measurands all differences are within the analytical error. According to the test results the samples were considered to be stable.

LIITE 5: Palaute pätevyyskokeesta*Feedback from the proficiency test***OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE***Feedback from the participants*

Osallistuja Participant	Kommentit tuloksista Comments to the results	Proftest SYKE:n vastine Action / Proftest
3	Osallistuja ilmoitti raportoineensa näytteen A1PAH asenaftteenin ja asenaftyleenin tulokset ristiin. Korjatut tulokset: A1PAH, Asenaftteeni = 907 ng/ml A1PAH, Asenaftyleeni = 1850 ng/ml	Tuloskäsittelyssä tuloksia käsiteltiin harha-arvoina eivätkä ne vaikuttaneet vertailuarvon asettamiseen. Alustavien tulosten toimittamisen jälkeen tuloksia ei korjata. Oikein raportoituna tulokset olisivat olleet hyväksyttäviä. Osallistuja voi laskea korjatun z-arvon, ohje löytyy Proftest SYKE:n asiakasohjeesta [4].

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE*Feedback to the participants*

Osallistuja Participant	Kommentti Comments
10	Osallistujan raportoitu 'pienempi kuin' -arvo näytteen M4ORG testisuureille bentso[k]fluoranteeni, dibentso[a,h]antraseeni ja indeno[1,2,3-cd]pyreeni on reilusti alle vertailuarvon. Osallistujaa kehoitetaan tarkistamaan menetelmä näiden osalta.
1, 9	Mittausepävarmuus tulisi raportoida kaikille akkreditoituilla menetelmillä analysoiduille tuloksille.
Kaikki	Vain kaksi osallistujaa täytti tarkemmat menetelmätiedot erilliseen Webropol-kyselyyn. Tästä syystä vastauksia ei käsitellä tässä raportissa.

LIITE 6: Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Testisuure Measurand	Näyte Sample	Yksikkö Unit	Vertailuarvo Assigned value	U _{pt}	U _{pt} , %	Vertailuarvon määrittystapa Evaluation method of assigned value	U _{pt} /S _{pt}
>C10-C21	A3OIL	mg/ml	0.80	0.09	11.4	Mediaani / Median	0.38
	M4ORG	mg/kg	400	99	24.8	Mediaani / Median	
>C10-C40	A3OIL	mg/ml	1.72	0.13	7.7	Mediaani / Median	0.31
	M4ORG	mg/kg	2626	441	16.8	Mediaani / Median	
>C21-C40	A3OIL	mg/ml	0.95	0.08	8.7	Mediaani / Median	0.29
	M4ORG	mg/kg	2199	365	16.6	Mediaani / Median	
Acenaphthene	A1PAH	ng/ml	896	3	0.3	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.02
	M4ORG	µg/kg	12.8	4.5	35.2	Mediaani / Median	
Acenaphthylene	A1PAH	ng/ml	1792	11	0.6	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	99.0	38.8	39.2	Mediaani / Median	
Anthracene	A1PAH	ng/ml	89.6	0.5	0.6	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	70.6	38.4	54.4	Mediaani / Median	
Benzo[a]anthracene	A1PAH	ng/ml	89.6	0.7	0.8	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.04
	M4ORG	µg/kg	342	43	12.7	Mediaani / Median	
Benzo[a]pyrene	A1PAH	ng/ml	89.6	0.4	0.5	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	445	125	28.0	Mediaani / Median	
Benzo[b]fluoranthene	A1PAH	ng/ml	179	0	0.1	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.01
	M4ORG	µg/kg	508	102	20.1	Mediaani / Median	
Benzo[ghi]perylene	A1PAH	ng/ml	179	1	0.4	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.02
	M4ORG	µg/kg	687	157	22.8	Mediaani / Median	
Benzo[k]fluoranthene	A1PAH	ng/ml	89.6	0.4	0.5	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	381	93	24.3	Mediaani / Median	
Chrysene	A1PAH	ng/ml	89.6	1.1	1.2	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.06
	M4ORG	µg/kg	448	152	34.0	Mediaani / Median	
Dibenzo[a,h]anthracene	A1PAH	ng/ml	179	1	0.6	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	129	20	15.6	Mediaani / Median	
Fluoranthene	A1PAH	ng/ml	179	1	0.6	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	545	178	32.6	Mediaani / Median	
Fluorene	A1PAH	ng/ml	179	1	0.6	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	21.4	6.7	31.4	Mediaani / Median	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	A1PAH	ng/ml	89.6	0.5	0.6	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	610	145	23.8	Keskiarvo / Mean	
Naphthalene	A1PAH	ng/ml	896	2	0.2	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.01
	M4ORG	µg/kg	41.6	17.6	42.2	Mediaani / Median	
PCB-101	A2PCB	ng/ml	14.6	0.1	0.6	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	580	61	10.5	Mediaani / Median	
PCB-118	A2PCB	ng/ml	8.23	0.05	0.6	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	446	116	25.9	Mediaani / Median	
PCB-138	A2PCB	ng/ml	17.9	0.1	0.7	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.04
	M4ORG	µg/kg	549	27	5.0	Mediaani / Median	
PCB-153	A2PCB	ng/ml	22.4	0.2	0.8	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.04
	M4ORG	µg/kg	437	146	33.5	Keskiarvo / Mean	
PCB-180	A2PCB	ng/ml	8.22	0.05	0.6	Laskennallinen arvo / Calculated value	0.03
	M4ORG	µg/kg	145	70	48.0	Mediaani / Median	

Testisuure <i>Measurand</i>	Näyte <i>Sample</i>	Yksikkö <i>Unit</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	U_{pt}	$U_{pt}, \%$	Vertailuarvon määrittystapa <i>Evaluation method of assigned value</i>	U_{pt}/S_{pt}
PCB-28	A2PCB	ng/ml	8.22	0.05	0.6	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0.02
	M4ORG	µg/kg	716	194	27.1	Mediaani / <i>Median</i>	
PCB-52	A2PCB	ng/ml	8.21	0.05	0.6	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0.03
	M4ORG	µg/kg	742	191	25.8	Mediaani / <i>Median</i>	
Phenanthrene	A1PAH	ng/ml	89.6	0.3	0.3	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0.02
	M4ORG	µg/kg	275	74	27.0	Mediaani / <i>Median</i>	
Pyrene	A1PAH	ng/ml	89.6	0.5	0.6	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0.03
	M4ORG	µg/kg	573	219	38.3	Mediaani / <i>Median</i>	
SigmaPAH ₁₆	A1PAH	ng/ml	5197	10	0.2	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0.01
	M4ORG	µg/kg	5080	1636	32.2	Mediaani / <i>Median</i>	
SigmaPCB ₇	A2PCB	ng/ml	87.8	0.3	0.3	Laskennallinen arvo / <i>Calculated value</i>	0.02
	M4ORG	µg/kg	3485	540	15.5	Keskiarvo / <i>Mean</i>	

U_{pt} = Vertailuarvon laajennettu epävarmuus

Vertailuarvon luotettavuutta on arviotu kriteerillä u_{pt}/s_{pt} , missä

s_{pt} = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta

u_{pt} = vertailuarvon standardiepävarmuus

Jos $u_{pt}/s_{pt} \leq 0,3$, niin vertailuarvo on luotettava ja z-arvot ovat hyväksyttäviä.

U_{pt} = Expanded uncertainty of the assigned value

Criterion for reliability of the assigned value $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$, where

s_{pt} = target value of the standard deviation for proficiency assessment

u_{pt} = standard uncertainty of the assigned value

If $u_{pt}/s_{pt} \leq 0.3$, the assigned value is reliable and the z scores are qualified.

LIITE 7: Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä

Terms in the results table

Osallistujakohtaiset tulokset

Measurand	Testisuure (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z score	z-arvo $z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$, missä x_i = Yksittäisen osallistujan tulos x_{pt} = Vertailuarvo s_{pt} = Arvioinnissa käytetty hajonta
Assigned value	Vertailuarvo
$2 \times s_{pt}$ %	Arvioinnissa käytetty tavoitehajonta 95 %:n luottamusvälillä
Participant's result	Osallistujan raportoitu tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md	Mediaani
Mean	Keskiarvo
s	Keskihajonta
s %	Keskihajonta, %
n_{stat}	Tilastokäsittelyssä mukana olleiden tulosten lukumäärä

Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – kyseenalainen ($2 < z < 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$

q – kyseenalainen ($-3 < z < -2$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \times s_{pt}$

U – ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$

u – ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \times s_{pt}$

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen: Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo x^* ja sen keskihajonta s^*

x^* = tulosten x_i mediaani ($i = 1, 2, \dots, p$)

$s^* = 1,483 \times$ mediaani erotuksista $|x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

Keskiarvo x^* lasketaan uudelleen muokaten tuloksia, joiden poikkeama robustista keskiarvosta on suurempi kuin arvo $\varphi = 1,5 \times s^*$. Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{jos } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{jos } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases}$$

Uusi robusti keskiarvo ja -keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Robustia keskiarvoa ja -hajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu [2].

Terms in the results table

Results of each participant

Measurand	The tested parameter
Sample	The code of the sample
z score	Calculated as follows: $z = (x_i - x_{pt})/s_{pt}$ where x_i = the result of the individual participant x_{pt} = the assigned value s_{pt} = the standard deviation for proficiency assessment
Assigned value	The reference value
$2 \times s_{pt}$ %	The standard deviation for proficiency assessment (s_{pt}) at the 95 % confidence level
Participant's result	The result reported by the participant (the mean value of the replicates)
Md	Median
s	Standard deviation
s %	Standard deviation, %
n_{stat}	Number of results in statistical processing

Summary on the z scores

S – satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – questionable ($2 < z < 3$), positive error, the result deviates more than $2 \times s_{pt}$ from the assigned value

q – questionable ($-3 < z < -2$), negative error, the result deviates more than $2 \times s_{pt}$ from the assigned value

U – unsatisfactory ($z \geq 3$), positive error, the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value

u – unsatisfactory ($z \leq -3$), negative error, the result deviates more than $3 \times s_{pt}$ from the assigned value

Robust analysis

The items of data are sorted into increasing order, $x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$.

Initial values for x^* and s^* are calculated as:

$x^* = \text{median of } x_i (i = 1, 2, \dots, p)$

$s^* = 1.483 \times \text{median of } |x_i - x^*| (i = 1, 2, \dots, p)$

The mean x^* and s^* are updated as follows:

Calculate $\varphi = 1.5 \times s^*$. A new value is then calculated for each result $x_i (i = 1, 2, \dots, p)$:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{if } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{if } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{otherwise} \end{cases}$$

The new values of x^* and s^* are calculated from:

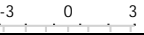












































$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

The robust estimates x^* and s^* can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of x^* and s^* several times, until the process convergences [2].

LIITE 8: Osallistujakohtaiset tulokset

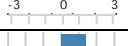











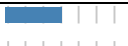





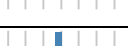







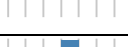



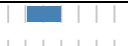
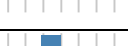













Results of each participant










Participant 1												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	S	S %	n _{stat}
>C10-C21	mg/ml	A3OIL		1,33	0,80	30	0,96	0,80	0,83	0,12	13,9	6
	mg/kg	M4ORG			400		455	400	376	104	27,8	5
>C10-C40	mg/ml	A3OIL		1,16	1,72	25	1,97	1,72	1,76	0,17	9,4	6
	mg/kg	M4ORG			2626		2710	2626	2517	473	18,8	5
>C21-C40	mg/ml	A3OIL		0,84	0,95	30	1,07	0,95	0,95	0,10	10,6	6
	mg/kg	M4ORG			2199		2250	2199	2140	396	18,5	5
Acenaphthene	ng/ml	A1PAH		0,30	896	20	923	957	974	79	8,1	6
	µg/kg	M4ORG			12,8		<100	12,8	13,0	4,0	30,5	3
Acenaphthylene	ng/ml	A1PAH		0,21	1792	20	1830	1830	1878	116	6,2	5
	µg/kg	M4ORG			99,0		<100	99,0	80,7	35,4	43,8	5
Anthracene	ng/ml	A1PAH		-0,30	89,6	20	86,9	89,1	88,2	17,3	19,7	7
	µg/kg	M4ORG			70,6		<100	70,6	69,0	37,6	54,4	4
Benzo[a]anthracene	ng/ml	A1PAH		-0,86	89,6	20	81,9	81,1	82,5	10,3	12,4	6
	µg/kg	M4ORG			342		333	342	329	42	12,7	4
Benzo[a]pyrene	ng/ml	A1PAH		1,27	89,6	20	101,0	91,0	89,7	24,3	27,1	7
	µg/kg	M4ORG			445		437	445	490	137	28,0	4
Benzo[b]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-1,17	179	20	158	159	158	13	8,2	6
	µg/kg	M4ORG			508		691	508	534	120	22,5	5
Benzo[ghi]perylene	ng/ml	A1PAH		1,23	179	20	201	190	186	33	18,0	7
	µg/kg	M4ORG			687		678	687	767	196	25,5	5
Benzo[k]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		2,17	89,6	20	109,0	109,0	97,8	22,5	23,0	7
	µg/kg	M4ORG			381		296	381	389	116	29,7	6
Chrysene	ng/ml	A1PAH		-1,15	89,6	20	79,3	95,0	93,6	14,3	15,3	7
	µg/kg	M4ORG			448		388	448	522	235	45,0	7
Dibenzo[a,h]anthracene	ng/ml	A1PAH		1,40	179	20	204	185	176	43	24,6	6
	µg/kg	M4ORG			129		125	129	138	22	15,6	4
Fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-0,95	179	20	162	174	179	37	20,5	8
	µg/kg	M4ORG			545		535	545	563	205	36,4	5
Fluorene	ng/ml	A1PAH		-0,17	179	20	176	176	189	35	18,5	7
	µg/kg	M4ORG			21,4		<100	21,4	21,2	6,7	31,4	4
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ng/ml	A1PAH		1,72	89,6	20	105,0	100,0	95,1	24,5	25,7	7
	µg/kg	M4ORG			610		547	547	610	163	26,6	5
Naphthalene	ng/ml	A1PAH		-0,83	896	20	822	935	928	57	6,2	6
	µg/kg	M4ORG			41,6		<100	41,6	43,1	20,3	47,1	5
PCB-101	ng/ml	A2PCB		0,34	14,6	20	15,1	14,3	14,1	3,0	21,2	8
	µg/kg	M4ORG			580		579	580	569	59	10,5	4
PCB-118	ng/ml	A2PCB		1,59	8,23	20	9,54	8,59	8,11	2,48	30,5	8
	µg/kg	M4ORG			446		517	446	452	144	31,8	6
PCB-138	ng/ml	A2PCB		1,01	17,9	20	19,7	19,0	18,3	2,6	14,5	7
	µg/kg	M4ORG			549		547	549	546	27	5,0	4
PCB-153	ng/ml	A2PCB		1,52	22,4	20	25,8	23,2	23,0	4,0	17,4	7
	µg/kg	M4ORG			437		763	480	437	164	37,5	5
PCB-180	ng/ml	A2PCB		2,77	8,22	20	10,50	8,50	8,27	1,60	19,4	8
	µg/kg	M4ORG			145		262	145	150	88	58,7	6

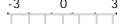








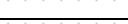



























Participant 1												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
PCB-28	ng/ml	A2PCB		0,70	8,22	30	9,08	9,08	9,32	2,94	31,6	7
	µg/kg	M4ORG			716		716	716	731	221	30,3	5
PCB-52	ng/ml	A2PCB		1,92	8,21	20	9,79	7,99	8,27	2,30	27,8	8
	µg/kg	M4ORG			742		874	742	729	230	31,6	6
Phenanthrene	ng/ml	A1PAH		-0,87	89,6	20	81,8	85,9	87,2	14,3	16,3	6
	µg/kg	M4ORG			275		280	275	281	93	33,1	6
Pyrene	ng/ml	A1PAH		-0,56	89,6	20	84,6	92,5	90,9	21,5	23,7	7
	µg/kg	M4ORG			573		500	573	567	287	50,7	7
SigmaPAH ₁₆	ng/ml	A1PAH		0,02	5197	15	5203	5157	5143	70	1,4	5
	µg/kg	M4ORG			5080		5080	5080	5653	2406	42,6	7
SigmaPCB ₇	ng/ml	A2PCB		1,32	87,8	20	99,4	94,6	87,2	22,0	25,2	8
	µg/kg	M4ORG			3485		3960	3100	3485	602	17,3	5

Participant 2												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Benzo[a]pyrene	ng/ml	A1PAH		10,09	89,6	20	180,0	91,0	89,7	24,3	27,1	7
Benzo[b]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		9,55	179	20	350	159	158	13	8,2	6
Benzo[ghi]perylene	ng/ml	A1PAH		11,79	179	20	390	190	186	33	18,0	7
Benzo[k]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		10,09	89,6	20	180,0	109,0	97,8	22,5	23,0	7
Fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-0,50	179	20	170	174	179	37	20,5	8
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ng/ml	A1PAH		13,44	89,6	20	210,0	100,0	95,1	24,5	25,7	7

Participant 3												
Measurand	Unit	Sample	-3 0 3	z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Acenaphthene	ng/ml	A1PAH		10,65	896	20	1850	957	974	79	8,1	6
Acenaphthylene	ng/ml	A1PAH		-4,94	1792	20	907	1830	1878	116	6,2	5
Anthracene	ng/ml	A1PAH		0,39	89,6	20	93,1	89,1	88,2	17,3	19,7	7
Benzo[a]anthracene	ng/ml	A1PAH		0,42	89,6	20	93,4	81,1	82,5	10,3	12,4	6
Benzo[a]pyrene	ng/ml	A1PAH		-0,96	89,6	20	81,0	91,0	89,7	24,3	27,1	7
Benzo[b]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-0,78	179	20	165	159	158	13	8,2	6
Benzo[ghi]perylene	ng/ml	A1PAH		-0,11	179	20	177	190	186	33	18,0	7
Benzo[k]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-1,38	89,6	20	77,2	109,0	97,8	22,5	23,0	7
Chrysene	ng/ml	A1PAH		0,60	89,6	20	95,0	95,0	93,6	14,3	15,3	7
Dibenzo[a,h]anthracene	ng/ml	A1PAH		-3,69	179	20	113	185	176	43	24,6	6
Fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-0,06	179	20	178	174	179	37	20,5	8
Fluorene	ng/ml	A1PAH		0,17	179	20	182	176	189	35	18,5	7
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ng/ml	A1PAH		1,50	89,6	20	103,0	100,0	95,1	24,5	25,7	7
Naphthalene	ng/ml	A1PAH		0,44	896	20	935	935	928	57	6,2	6
PCB-101	ng/ml	A2PCB		0,62	14,6	20	15,5	14,3	14,1	3,0	21,2	8
PCB-118	ng/ml	A2PCB		0,79	8,23	20	8,88	8,59	8,11	2,48	30,5	8
PCB-138	ng/ml	A2PCB		0,84	17,9	20	19,4	19,0	18,3	2,6	14,5	7
PCB-153	ng/ml	A2PCB		0,36	22,4	20	23,2	23,2	23,0	4,0	17,4	7
PCB-180	ng/ml	A2PCB		0,90	8,22	20	8,96	8,50	8,27	1,60	19,4	8
PCB-28	ng/ml	A2PCB		7,12	8,22	30	17,00	9,08	9,32	2,94	31,6	7
PCB-52	ng/ml	A2PCB		0,33	8,21	20	8,48	7,99	8,27	2,30	27,8	8
Phenanthrene	ng/ml	A1PAH		-2,09	89,6	20	70,9	85,9	87,2	14,3	16,3	6
Pyrene	ng/ml	A1PAH		0,32	89,6	20	92,5	92,5	90,9	21,5	23,7	7
SigmaPAH ₁₆	ng/ml	A1PAH		0,03	5197	15	5210	5157	5143	70	1,4	5
SigmaPCB ₇	ng/ml	A2PCB		1,62	87,8	20	102,0	94,6	87,2	22,0	25,2	8
































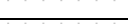

Participant 4												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2xSpt %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
>C10-C21	mg/ml	A3OIL		1,42	0,80	30	0,97	0,80	0,83	0,12	13,9	6
	mg/kg	M4ORG			400		481	400	376	104	27,8	5
>C10-C40	mg/ml	A3OIL		1,12	1,72	25	1,96	1,72	1,76	0,17	9,4	6
	mg/kg	M4ORG			2626		2626	2626	2517	473	18,8	5
>C21-C40	mg/ml	A3OIL		0,28	0,95	30	0,99	0,95	0,95	0,10	10,6	6
	mg/kg	M4ORG			2199		2145	2199	2140	396	18,5	5
Acenaphthene	ng/ml	A1PAH		1,05	896	20	990	957	974	79	8,1	6
	µg/kg	M4ORG			12,8		12,8	12,8	13,0	4,0	30,5	3
Acenaphthylene	ng/ml	A1PAH		0,99	1792	20	1970	1830	1878	116	6,2	5
	µg/kg	M4ORG			99,0		42,8	99,0	80,7	35,4	43,8	5
Anthracene	ng/ml	A1PAH		-2,73	89,6	20	65,1	89,1	88,2	17,3	19,7	7
	µg/kg	M4ORG			70,6		25,0	70,6	69,0	37,6	54,4	4
Benzo[a]anthracene	ng/ml	A1PAH		-1,46	89,6	20	76,6	81,1	82,5	10,3	12,4	6
	µg/kg	M4ORG			342		270	342	329	42	12,7	4
Benzo[a]pyrene	ng/ml	A1PAH		-3,94	89,6	20	54,3	91,0	89,7	24,3	27,1	7
	µg/kg	M4ORG			445		797	445	490	137	28,0	4
Benzo[b]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-0,10	179	20	177	159	158	13	8,2	6
	µg/kg	M4ORG			508		482	508	534	120	22,5	5
Benzo[ghi]perylene	ng/ml	A1PAH		-2,97	179	20	126	190	186	33	18,0	7
	µg/kg	M4ORG			687		769	687	767	196	25,5	5
Benzo[k]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-2,15	89,6	20	70,3	109,0	97,8	22,5	23,0	7
	µg/kg	M4ORG			381		321	381	389	116	29,7	6
Chrysene	ng/ml	A1PAH		-0,41	89,6	20	85,9	95,0	93,6	14,3	15,3	7
	µg/kg	M4ORG			448		448	448	522	235	45,0	7
Dibenzo[a,h]anthracene	ng/ml	A1PAH		-5,19	179	20	86	185	176	43	24,6	6
	µg/kg	M4ORG			129		307	129	138	22	15,6	4
Fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-3,15	179	20	123	174	179	37	20,5	8
	µg/kg	M4ORG			545		293	545	563	205	36,4	5
Fluorene	ng/ml	A1PAH		-0,65	179	20	167	176	189	35	18,5	7
	µg/kg	M4ORG			21,4		23,0	21,4	21,2	6,7	31,4	4
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ng/ml	A1PAH		-4,46	89,6	20	49,6	100,0	95,1	24,5	25,7	7
	µg/kg	M4ORG			610		729	547	610	163	26,6	5
Naphthalene	ng/ml	A1PAH		1,00	896	20	986	935	928	57	6,2	6
	µg/kg	M4ORG			41,6		50,8	41,6	43,1	20,3	47,1	5
PCB-101	ng/ml	A2PCB		-0,74	14,6	20	13,5	14,3	14,1	3,0	21,2	8
	µg/kg	M4ORG			580		487	580	569	59	10,5	4
PCB-118	ng/ml	A2PCB		-1,96	8,23	20	6,62	8,59	8,11	2,48	30,5	8
	µg/kg	M4ORG			446		375	446	452	144	31,8	6
PCB-138	ng/ml	A2PCB		-1,06	17,9	20	16,0	19,0	18,3	2,6	14,5	7
	µg/kg	M4ORG			549		576	549	546	27	5,0	4
PCB-153	ng/ml	A2PCB		-0,93	22,4	20	20,3	23,2	23,0	4,0	17,4	7
	µg/kg	M4ORG			437		514	480	437	164	37,5	5
PCB-180	ng/ml	A2PCB		-1,57	8,22	20	6,93	8,50	8,27	1,60	19,4	8
	µg/kg	M4ORG			145		92	145	150	88	58,7	6
PCB-28	ng/ml	A2PCB		0,31	8,22	30	8,61	9,08	9,32	2,94	31,6	7
	µg/kg	M4ORG			716		488	716	731	221	30,3	5
PCB-52	ng/ml	A2PCB		-1,20	8,21	20	7,23	7,99	8,27	2,30	27,8	8
	µg/kg	M4ORG			742		461	742	729	230	31,6	6














Participant 4												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Phenanthrene	ng/ml	A1PAH		-1,55	89,6	20	75,7	85,9	87,2	14,3	16,3	6
	µg/kg	M4ORG			275		84	275	281	93	33,1	6
Pyrene	ng/ml	A1PAH		-3,95	89,6	20	54,2	92,5	90,9	21,5	23,7	7
	µg/kg	M4ORG			573		223	573	567	287	50,7	7
SigmaPAH ₁₆	ng/ml	A1PAH		-0,10	5197	15	5157	5157	5143	70	1,4	5
	µg/kg	M4ORG			5080		4876	5080	5653	2406	42,6	7
SigmaPCB ₇	ng/ml	A2PCB		-0,98	87,8	20	79,2	94,6	87,2	22,0	25,2	8
	µg/kg	M4ORG			3485		3064	3100	3485	602	17,3	5

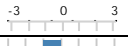



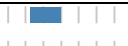
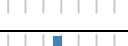




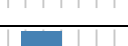







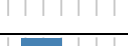




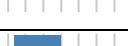




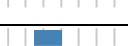






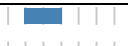









Participant 5												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
>C10-C21	mg/ml	A3OIL		-0,83	0,80	30	0,70	0,80	0,83	0,12	13,9	6
	mg/kg	M4ORG			400		110	400	376	104	27,8	5
>C10-C40	mg/ml	A3OIL		-0,56	1,72	25	1,60	1,72	1,76	0,17	9,4	6
	mg/kg	M4ORG			2626		880	2626	2517	473	18,8	5
>C21-C40	mg/ml	A3OIL		-0,35	0,95	30	0,90	0,95	0,95	0,10	10,6	6
	mg/kg	M4ORG			2199		770	2199	2140	396	18,5	5
Acenaphthene	ng/ml	A1PAH		-0,07	896	20	890	957	974	79	8,1	6
	µg/kg	M4ORG			12,8		31,0	12,8	13,0	4,0	30,5	3
Acenaphthylene	ng/ml	A1PAH		0,04	1792	20	1800	1830	1878	116	6,2	5
	µg/kg	M4ORG			99,0		99,0	99,0	80,7	35,4	43,8	5
Anthracene	ng/ml	A1PAH		3,39	89,6	20	120,0	89,1	88,2	17,3	19,7	7
	µg/kg	M4ORG			70,6		88,0	70,6	69,0	37,6	54,4	4
Benzo[a]anthracene	ng/ml	A1PAH		4,51	89,6	20	130,0	81,1	82,5	10,3	12,4	6
	µg/kg	M4ORG			342		640	342	329	42	12,7	4
Benzo[a]pyrene	ng/ml	A1PAH		4,51	89,6	20	130,0	91,0	89,7	24,3	27,1	7
	µg/kg	M4ORG			445		690	445	490	137	28,0	4
Benzo[b]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		2,85	179	20	230	159	158	13	8,2	6
	µg/kg	M4ORG			508		1500	508	534	120	22,5	5
Benzo[ghi]perylene	ng/ml	A1PAH		1,73	179	20	210	190	186	33	18,0	7
	µg/kg	M4ORG			687		1100	687	767	196	25,5	5
Benzo[k]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		2,28	89,6	20	110,0	109,0	97,8	22,5	23,0	7
	µg/kg	M4ORG			381		560	381	389	116	29,7	6
Chrysene	ng/ml	A1PAH		3,39	89,6	20	120,0	95,0	93,6	14,3	15,3	7
	µg/kg	M4ORG			448		790	448	522	235	45,0	7
Dibenzo[a,h]anthracene	ng/ml	A1PAH		2,85	179	20	230	185	176	43	24,6	6
	µg/kg	M4ORG			129		170	129	138	22	15,6	4
Fluoranthene	ng/ml	A1PAH		3,41	179	20	240	174	179	37	20,5	8
	µg/kg	M4ORG			545		870	545	563	205	36,4	5
Fluorene	ng/ml	A1PAH		4,53	179	20	260	176	189	35	18,5	7
	µg/kg	M4ORG			21,4		29,0	21,4	21,2	6,7	31,4	4
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ng/ml	A1PAH		1,16	89,6	20	100,0	100,0	95,1	24,5	25,7	7
	µg/kg	M4ORG			610		990	547	610	163	26,6	5
Naphthalene	ng/ml	A1PAH		0,83	896	20	970	935	928	57	6,2	6
	µg/kg	M4ORG			41,6		39,0	41,6	43,1	20,3	47,1	5
PCB-101	ng/ml	A2PCB		-1,10	14,6	20	13,0	14,3	14,1	3,0	21,2	8
	µg/kg	M4ORG			580		920	580	569	59	10,5	4
































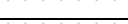

















Participant 5												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
PCB-118	ng/ml	A2PCB		0,09	8,23	20	8,30	8,59	8,11	2,48	30,5	8
	µg/kg	M4ORG			446		660	446	452	144	31,8	6
PCB-138	ng/ml	A2PCB		0,06	17,9	20	18,0	19,0	18,3	2,6	14,5	7
	µg/kg	M4ORG			549		1100	549	546	27	5,0	4
PCB-153	ng/ml	A2PCB		-0,18	22,4	20	22,0	23,2	23,0	4,0	17,4	7
	µg/kg	M4ORG			437		630	480	437	164	37,5	5
PCB-180	ng/ml	A2PCB		0,22	8,22	20	8,40	8,50	8,27	1,60	19,4	8
	µg/kg	M4ORG			145		380	145	150	88	58,7	6
PCB-28	ng/ml	A2PCB		5,50	8,22	30	15,00	9,08	9,32	2,94	31,6	7
	µg/kg	M4ORG			716		1500	716	731	221	30,3	5
PCB-52	ng/ml	A2PCB		-0,86	8,21	20	7,50	7,99	8,27	2,30	27,8	8
	µg/kg	M4ORG			742		1000	742	729	230	31,6	6
Phenanthrene	ng/ml	A1PAH		4,51	89,6	20	130,0	85,9	87,2	14,3	16,3	6
	µg/kg	M4ORG			275		290	275	281	93	33,1	6
Pyrene	ng/ml	A1PAH		3,39	89,6	20	120,0	92,5	90,9	21,5	23,7	7
	µg/kg	M4ORG			573		930	573	567	287	50,7	7
SigmaPAH ₁₆	ng/ml	A1PAH		1,55	5197	15	5800	5157	5143	70	1,4	5
	µg/kg	M4ORG			5080		8800	5080	5653	2406	42,6	7
SigmaPCB ₇	ng/ml	A2PCB		0,50	87,8	20	92,2	94,6	87,2	22,0	25,2	8
	µg/kg	M4ORG			3485		6200	3100	3485	602	17,3	5

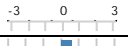



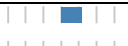
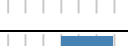

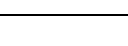
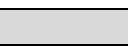
Participant 6												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
>C10-C21	mg/ml	A3OIL		-0,01	0,80	30	0,80	0,80	0,83	0,12	13,9	6
	mg/kg	M4ORG			400		228	400	376	104	27,8	5
>C10-C40	mg/ml	A3OIL		-0,06	1,72	25	1,71	1,72	1,76	0,17	9,4	6
	mg/kg	M4ORG			2626		1735	2626	2517	473	18,8	5
>C21-C40	mg/ml	A3OIL		-0,29	0,95	30	0,91	0,95	0,95	0,10	10,6	6
	mg/kg	M4ORG			2199		1507	2199	2140	396	18,5	5
Acenaphthene	ng/ml	A1PAH		2,28	896	20	1100	957	974	79	8,1	6
	µg/kg	M4ORG			12,8		<50	12,8	13,0	4,0	30,5	3
Acenaphthylene	ng/ml	A1PAH		-3,86	1792	20	1100	1830	1878	116	6,2	5
	µg/kg	M4ORG			99,0		110,0	99,0	80,7	35,4	43,8	5
Anthracene	ng/ml	A1PAH		-1,85	89,6	20	73,0	89,1	88,2	17,3	19,7	7
	µg/kg	M4ORG			70,6		250,0	70,6	69,0	37,6	54,4	4
Benzo[a]anthracene	ng/ml	A1PAH		-2,41	89,6	20	68,0	81,1	82,5	10,3	12,4	6
	µg/kg	M4ORG			342		570	342	329	42	12,7	4
Benzo[a]pyrene	ng/ml	A1PAH		1,16	89,6	20	100,0	91,0	89,7	24,3	27,1	7
	µg/kg	M4ORG			445		770	445	490	137	28,0	4
Benzo[b]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-2,18	179	20	140	159	158	13	8,2	6
	µg/kg	M4ORG			508		940	508	534	120	22,5	5
Benzo[ghi]perylene	ng/ml	A1PAH		2,85	179	20	230	190	186	33	18,0	7
	µg/kg	M4ORG			687		1300	687	767	196	25,5	5
Benzo[k]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		4,51	89,6	20	130,0	109,0	97,8	22,5	23,0	7
	µg/kg	M4ORG			381		460	381	389	116	29,7	6
Chrysene	ng/ml	A1PAH		1,16	89,6	20	100,0	95,0	93,6	14,3	15,3	7
	µg/kg	M4ORG			448		890	448	522	235	45,0	7

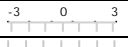




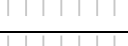
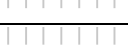



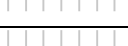







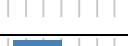




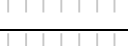










Participant 6												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Dibenzo[a,h]anthracene	ng/ml	A1PAH		0,61	179	20	190	185	176	43	24,6	6
	µg/kg	M4ORG			129		240	129	138	22	15,6	4
Fluoranthene	ng/ml	A1PAH		2,29	179	20	220	174	179	37	20,5	8
	µg/kg	M4ORG			545		960	545	563	205	36,4	5
Fluorene	ng/ml	A1PAH		-0,50	179	20	170	176	189	35	18,5	7
	µg/kg	M4ORG			21,4		<50	21,4	21,2	6,7	31,4	4
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ng/ml	A1PAH		4,51	89,6	20	130,0	100,0	95,1	24,5	25,7	7
	µg/kg	M4ORG			610		830	547	610	163	26,6	5
Naphthalene	ng/ml	A1PAH		3,39	896	20	1200	935	928	57	6,2	6
	µg/kg	M4ORG			41,6		70,0	41,6	43,1	20,3	47,1	5
PCB-101	ng/ml	A2PCB		0,96	14,6	20	16,0	14,3	14,1	3,0	21,2	8
	µg/kg	M4ORG			580		580	580	569	59	10,5	4
PCB-118	ng/ml	A2PCB		1,18	8,23	20	9,20	8,59	8,11	2,48	30,5	8
	µg/kg	M4ORG			446		370	446	452	144	31,8	6
PCB-138	ng/ml	A2PCB		0,61	17,9	20	19,0	19,0	18,3	2,6	14,5	7
	µg/kg	M4ORG			549		510	549	546	27	5,0	4
PCB-153	ng/ml	A2PCB		0,71	22,4	20	24,0	23,2	23,0	4,0	17,4	7
	µg/kg	M4ORG			437		360	480	437	164	37,5	5
PCB-180	ng/ml	A2PCB		0,46	8,22	20	8,60	8,50	8,27	1,60	19,4	8
	µg/kg	M4ORG			145		160	145	150	88	58,7	6
PCB-28	ng/ml	A2PCB		1,36	8,22	30	9,90	9,08	9,32	2,94	31,6	7
	µg/kg	M4ORG			716		540	716	731	221	30,3	5
PCB-52	ng/ml	A2PCB		1,94	8,21	20	9,80	7,99	8,27	2,30	27,8	8
	µg/kg	M4ORG			742		610	742	729	230	31,6	6
Phenanthrene	ng/ml	A1PAH		2,28	89,6	20	110,0	85,9	87,2	14,3	16,3	6
	µg/kg	M4ORG			275		440	275	281	93	33,1	6
Pyrene	ng/ml	A1PAH		2,28	89,6	20	110,0	92,5	90,9	21,5	23,7	7
	µg/kg	M4ORG			573		910	573	567	287	50,7	7
SigmaPAH ₁₆	ng/ml	A1PAH		-0,25	5197	15	5100	5157	5143	70	1,4	5
	µg/kg	M4ORG			5080		8800	5080	5653	2406	42,6	7
SigmaPCB ₇	ng/ml	A2PCB		1,05	87,8	20	97,0	94,6	87,2	22,0	25,2	8
	µg/kg	M4ORG			3485		3100	3100	3485	602	17,3	5

Participant 7												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
>C10-C21	mg/ml	A3OIL		-0,64	0,80	30	0,72	0,80	0,83	0,12	13,9	6
	mg/kg	M4ORG			400		314	400	376	104	27,8	5
>C10-C40	mg/ml	A3OIL		0,09	1,72	25	1,74	1,72	1,76	0,17	9,4	6
	mg/kg	M4ORG			2626		2513	2626	2517	473	18,8	5
>C21-C40	mg/ml	A3OIL		0,49	0,95	30	1,02	0,95	0,95	0,10	10,6	6
	mg/kg	M4ORG			2199		2199	2199	2140	396	18,5	5
Acenaphthene	ng/ml	A1PAH		0,25	896	20	918	957	974	79	8,1	6
	µg/kg	M4ORG			12,8		9,1	12,8	13,0	4,0	30,5	3
Acenaphthylene	ng/ml	A1PAH		-0,18	1792	20	1760	1830	1878	116	6,2	5
	µg/kg	M4ORG			99,0		41,8	99,0	80,7	35,4	43,8	5
Anthracene	ng/ml	A1PAH		-0,06	89,6	20	89,1	89,1	88,2	17,3	19,7	7
	µg/kg	M4ORG			70,6		53,2	70,6	69,0	37,6	54,4	4

Participant 7												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Benzo[a]anthracene	ng/ml	A1PAH		-1,05	89,6	20	80,2	81,1	82,5	10,3	12,4	6
	µg/kg	M4ORG			342		364	342	329	42	12,7	4
Benzo[a]pyrene	ng/ml	A1PAH		-2,09	89,6	20	70,9	91,0	89,7	24,3	27,1	7
	µg/kg	M4ORG			445		453	445	490	137	28,0	4
Benzo[b]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-1,73	179	20	148	159	158	13	8,2	6
	µg/kg	M4ORG			508		508	508	534	120	22,5	5
Benzo[ghi]perylene	ng/ml	A1PAH		-0,50	179	20	170	190	186	33	18,0	7
	µg/kg	M4ORG			687		687	687	767	196	25,5	5
Benzo[k]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-1,32	89,6	20	77,8	109,0	97,8	22,5	23,0	7
	µg/kg	M4ORG			381		259	381	389	116	29,7	6
Chrysene	ng/ml	A1PAH		-1,21	89,6	20	78,8	95,0	93,6	14,3	15,3	7
	µg/kg	M4ORG			448		359	448	522	235	45,0	7
Dibenzo[a,h]anthracene	ng/ml	A1PAH		-2,29	179	20	138	185	176	43	24,6	6
	µg/kg	M4ORG			129		133	129	138	22	15,6	4
Fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-1,17	179	20	158	174	179	37	20,5	8
	µg/kg	M4ORG			545		545	545	563	205	36,4	5
Fluorene	ng/ml	A1PAH		-1,06	179	20	160	176	189	35	18,5	7
	µg/kg	M4ORG			21,4		19,8	21,4	21,2	6,7	31,4	4
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ng/ml	A1PAH		0,52	89,6	20	94,3	100,0	95,1	24,5	25,7	7
	µg/kg	M4ORG			610		445	547	610	163	26,6	5
Naphthalene	ng/ml	A1PAH		0,44	896	20	935	935	928	57	6,2	6
	µg/kg	M4ORG			41,6		41,6	41,6	43,1	20,3	47,1	5
PCB-101	ng/ml	A2PCB		-2,33	14,6	20	11,2	14,3	14,1	3,0	21,2	8
	µg/kg	M4ORG			580		75	580	569	59	10,5	4
PCB-118	ng/ml	A2PCB		-1,88	8,23	20	6,68	8,59	8,11	2,48	30,5	8
	µg/kg	M4ORG			446		52	446	452	144	31,8	6
PCB-138	ng/ml	A2PCB		-2,23	17,9	20	13,9	19,0	18,3	2,6	14,5	7
	µg/kg	M4ORG			549		53	549	546	27	5,0	4
PCB-153	ng/ml	A2PCB		-2,63	22,4	20	16,5	23,2	23,0	4,0	17,4	7
	µg/kg	M4ORG			437		46	480	437	164	37,5	5
PCB-180	ng/ml	A2PCB		-1,72	8,22	20	6,81	8,50	8,27	1,60	19,4	8
	µg/kg	M4ORG			145		24	145	150	88	58,7	6
PCB-28	ng/ml	A2PCB		-1,15	8,22	30	6,80	9,08	9,32	2,94	31,6	7
	µg/kg	M4ORG			716		102	716	731	221	30,3	5
PCB-52	ng/ml	A2PCB		-1,57	8,21	20	6,92	7,99	8,27	2,30	27,8	8
	µg/kg	M4ORG			742		86	742	729	230	31,6	6
Phenanthrene	ng/ml	A1PAH		0,04	89,6	20	90,0	85,9	87,2	14,3	16,3	6
	µg/kg	M4ORG			275		257	275	281	93	33,1	6
Pyrene	ng/ml	A1PAH		-1,22	89,6	20	78,7	92,5	90,9	21,5	23,7	7
	µg/kg	M4ORG			573		573	573	567	287	50,7	7
SigmaPAH ₁₆	ng/ml	A1PAH		-0,39	5197	15	5045	5157	5143	70	1,4	5
	µg/kg	M4ORG			5080		4748	5080	5653	2406	42,6	7
SigmaPCB ₇	ng/ml	A2PCB		-2,16	87,8	20	68,8	94,6	87,2	22,0	25,2	8
	µg/kg	M4ORG			3485		438	3100	3485	602	17,3	5

Participant 9												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×s _{pt} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
>C10-C21	mg/ml	A3OIL		0,08	0,80	30	0,81	0,80	0,83	0,12	13,9	6
	mg/kg	M4ORG			400		400	400	376	104	27,8	5
>C10-C40	mg/ml	A3OIL		-0,56	1,72	25	1,60	1,72	1,76	0,17	9,4	6
	mg/kg	M4ORG			2626		3000	2626	2517	473	18,8	5
>C21-C40	mg/ml	A3OIL		-1,12	0,95	30	0,79	0,95	0,95	0,10	10,6	6
	mg/kg	M4ORG			2199		2600	2199	2140	396	18,5	5
Acenaphthene	ng/ml	A1PAH		1,38	896	20	1020	957	974	79	8,1	6
	µg/kg	M4ORG			12,8		<100	12,8	13,0	4,0	30,5	3
Acenaphthylene	ng/ml	A1PAH		1,33	1792	20	2030	1830	1878	116	6,2	5
	µg/kg	M4ORG			99,0		<100	99,0	80,7	35,4	43,8	5
Anthracene	ng/ml	A1PAH		0,04	89,6	20	90,0	89,1	88,2	17,3	19,7	7
	µg/kg	M4ORG			70,6		<100	70,6	69,0	37,6	54,4	4
Benzo[a]anthracene	ng/ml	A1PAH		0,60	89,6	20	95,0	81,1	82,5	10,3	12,4	6
	µg/kg	M4ORG			342		350	342	329	42	12,7	4
Benzo[a]pyrene	ng/ml	A1PAH		0,16	89,6	20	91,0	91,0	89,7	24,3	27,1	7
	µg/kg	M4ORG			445		380	445	490	137	28,0	4
Benzo[b]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		-1,06	179	20	160	159	158	13	8,2	6
	µg/kg	M4ORG			508		610	508	534	120	22,5	5
Benzo[ghi]perylene	ng/ml	A1PAH		0,61	179	20	190	190	186	33	18,0	7
	µg/kg	M4ORG			687		600	687	767	196	25,5	5
Benzo[k]fluoranthene	ng/ml	A1PAH		2,28	89,6	20	110,0	109,0	97,8	22,5	23,0	7
	µg/kg	M4ORG			381		440	381	389	116	29,7	6
Chrysene	ng/ml	A1PAH		0,71	89,6	20	96,0	95,0	93,6	14,3	15,3	7
	µg/kg	M4ORG			448		530	448	522	235	45,0	7
Dibenzo[a,h]anthracene	ng/ml	A1PAH		0,06	179	20	180	185	176	43	24,6	6
	µg/kg	M4ORG			129		125	129	138	22	15,6	4
Fluoranthene	ng/ml	A1PAH		0,06	179	20	180	174	179	37	20,5	8
	µg/kg	M4ORG			545		570	545	563	205	36,4	5
Fluorene	ng/ml	A1PAH		1,73	179	20	210	176	189	35	18,5	7
	µg/kg	M4ORG			21,4		<100	21,4	21,2	6,7	31,4	4
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	ng/ml	A1PAH		-0,62	89,6	20	84,0	100,0	95,1	24,5	25,7	7
	µg/kg	M4ORG			610		500	547	610	163	26,6	5
Naphthalene	ng/ml	A1PAH		0,27	896	20	920	935	928	57	6,2	6
	µg/kg	M4ORG			41,6		<100	41,6	43,1	20,3	47,1	5
PCB-101	ng/ml	A2PCB		3,01	14,6	20	19,0	14,3	14,1	3,0	21,2	8
	µg/kg	M4ORG			580		630	580	569	59	10,5	4
PCB-118	ng/ml	A2PCB		4,58	8,23	20	12,00	8,59	8,11	2,48	30,5	8
	µg/kg	M4ORG			446		530	446	452	144	31,8	6
PCB-138	ng/ml	A2PCB		2,29	17,9	20	22,0	19,0	18,3	2,6	14,5	7
	µg/kg	M4ORG			549		550	549	546	27	5,0	4
PCB-153	ng/ml	A2PCB		2,95	22,4	20	29,0	23,2	23,0	4,0	17,4	7
	µg/kg	M4ORG			437		480	480	437	164	37,5	5
PCB-180	ng/ml	A2PCB		2,17	8,22	20	10,00	8,50	8,27	1,60	19,4	8
	µg/kg	M4ORG			145		230	145	150	88	58,7	6
PCB-28	ng/ml	A2PCB		1,44	8,22	30	10,00	9,08	9,32	2,94	31,6	7
	µg/kg	M4ORG			716		960	716	731	221	30,3	5
PCB-52	ng/ml	A2PCB		4,62	8,21	20	12,00	7,99	8,27	2,30	27,8	8
	µg/kg	M4ORG			742		920	742	729	230	31,6	6

Participant 9												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Phenanthrene	ng/ml	A1PAH		0,60	89,6	20	95,0	85,9	87,2	14,3	16,3	6
	µg/kg	M4ORG			275		270	275	281	93	33,1	6
Pyrene	ng/ml	A1PAH		0,71	89,6	20	96,0	92,5	90,9	21,5	23,7	7
	µg/kg	M4ORG			573		610	573	567	287	50,7	7
SigmaPAH ₁₆	ng/ml	A1PAH		1,16	5197	15	5650	5157	5143	70	1,4	5
	µg/kg	M4ORG			5080		5220	5080	5653	2406	42,6	7
SigmaPCB ₇	ng/ml	A2PCB		2,98	87,8	20	114,0	94,6	87,2	22,0	25,2	8
	µg/kg	M4ORG			3485		4300	3100	3485	602	17,3	5

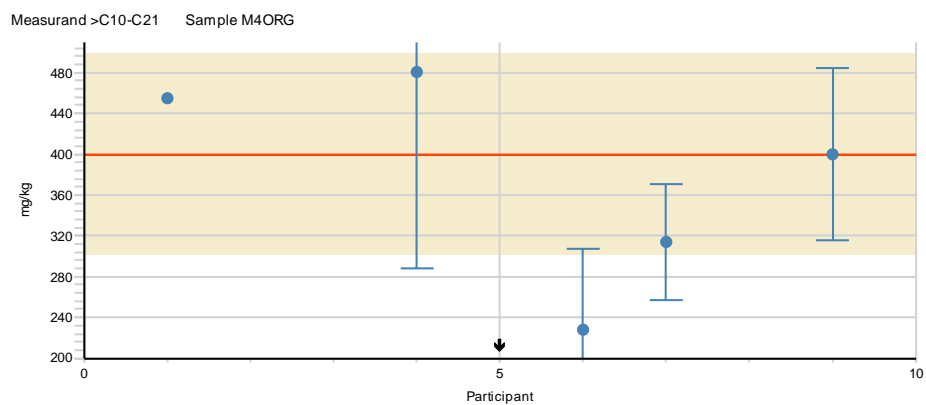
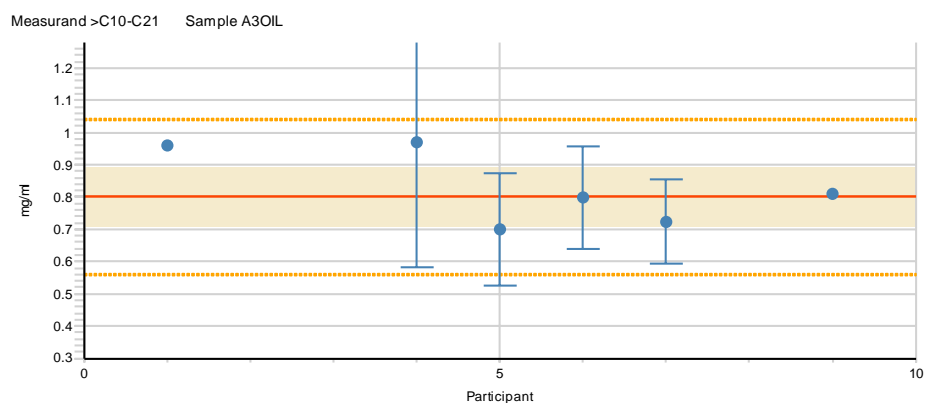
Participant 10												
Measurand	Unit	Sample		z score	Assigned value	2×S _{pl} %	Participant's result	Md	Mean	s	s %	n _{stat}
Acenaphthene	µg/kg	M4ORG			12,8		17,0	12,8	13,0	4,0	30,5	3
Acenaphthylene	µg/kg	M4ORG			99,0		110,0	99,0	80,7	35,4	43,8	5
Anthracene	µg/kg	M4ORG			70,6		110,0	70,6	69,0	37,6	54,4	4
Benzo[a]anthracene	µg/kg	M4ORG			342		59	342	329	42	12,7	4
Benzo[a]pyrene	µg/kg	M4ORG			445		210	445	490	137	28,0	4
Benzo[b]fluoranthene	µg/kg	M4ORG			508		380	508	534	120	22,5	5
Benzo[ghi]perylene	µg/kg	M4ORG			687		180	687	767	196	25,5	5
Benzo[k]fluoranthene	µg/kg	M4ORG			381		< 3	381	389	116	29,7	6
Chrysene	µg/kg	M4ORG			448		250	448	522	235	45,0	7
Dibenzo[a,h]anthracene	µg/kg	M4ORG			129		< 3	129	138	22	15,6	4
Fluoranthene	µg/kg	M4ORG			545		240	545	563	205	36,4	5
Fluorene	µg/kg	M4ORG			21,4		13,0	21,4	21,2	6,7	31,4	4
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	µg/kg	M4ORG			610		< 3	547	610	163	26,6	5
Naphthalene	µg/kg	M4ORG			41,6		14,0	41,6	43,1	20,3	47,1	5
PCB-101	ng/ml	A2PCB		-3,56	14,6	20	9,4	14,3	14,1	3,0	21,2	8
	µg/kg	M4ORG			580		38	580	569	59	10,5	4
PCB-118	ng/ml	A2PCB		-5,54	8,23	20	3,67	8,59	8,11	2,48	30,5	8
	µg/kg	M4ORG			446		260	446	452	144	31,8	6
PCB-138	ng/ml	A2PCB		-5,61	17,9	20	7,9	19,0	18,3	2,6	14,5	7
	µg/kg	M4ORG			549		260	549	546	27	5,0	4
PCB-153	ng/ml	A2PCB		-6,33	22,4	20	8,2	23,2	23,0	4,0	17,4	7
	µg/kg	M4ORG			437		200	480	437	164	37,5	5
PCB-180	ng/ml	A2PCB		-2,77	8,22	20	5,94	8,50	8,27	1,60	19,4	8
	µg/kg	M4ORG			145		130	145	150	88	58,7	6
PCB-28	ng/ml	A2PCB		-1,91	8,22	30	5,86	9,08	9,32	2,94	31,6	7
	µg/kg	M4ORG			716		950	716	731	221	30,3	5
PCB-52	ng/ml	A2PCB		-4,62	8,21	20	4,42	7,99	8,27	2,30	27,8	8
	µg/kg	M4ORG			742		510	742	729	230	31,6	6
Phenanthrene	µg/kg	M4ORG			275		150	275	281	93	33,1	6
Pyrene	µg/kg	M4ORG			573		220	573	567	287	50,7	7
SigmaPAH ₁₆	µg/kg	M4ORG			5080		2050	5080	5653	2406	42,6	7
SigmaPCB ₇	ng/ml	A2PCB		-4,87	87,8	20	45,0	94,6	87,2	22,0	25,2	8
	µg/kg	M4ORG			3485		3000	3100	3485	602	17,3	5

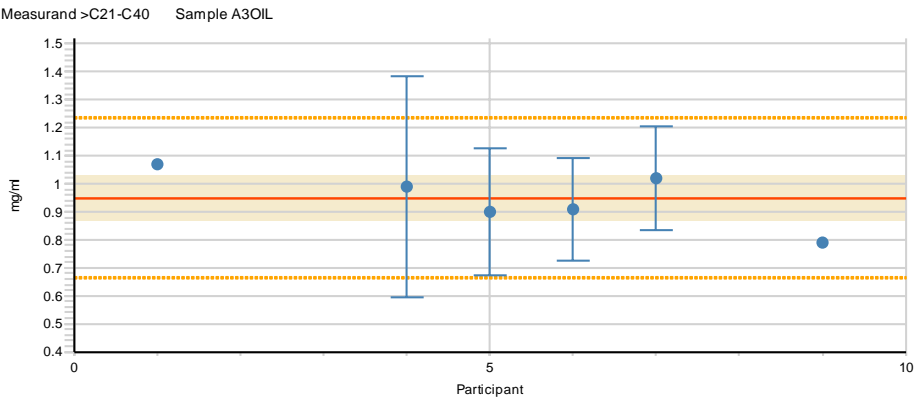
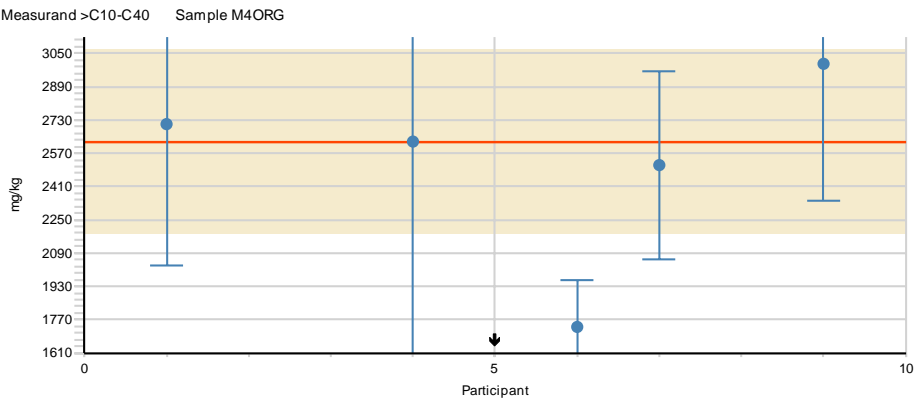
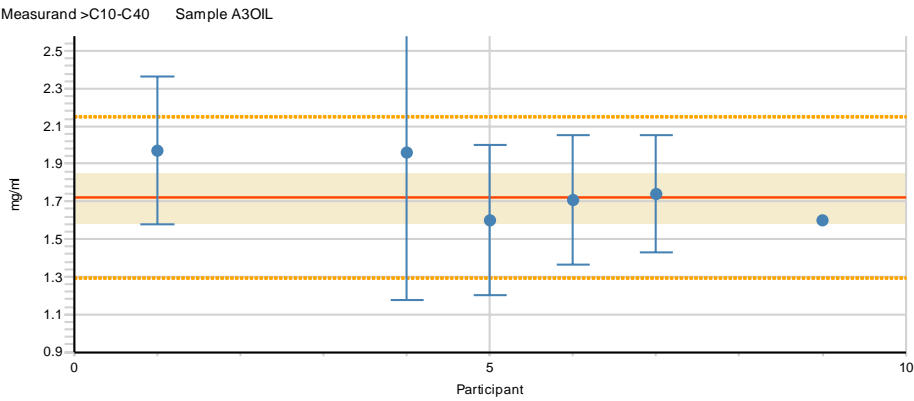
LIITE 9: Osallistujien tulokset ja niiden mittaausepävarmuudet

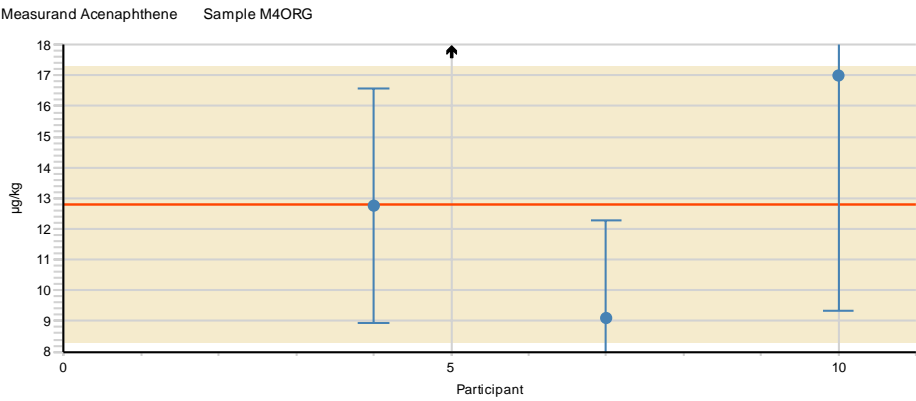
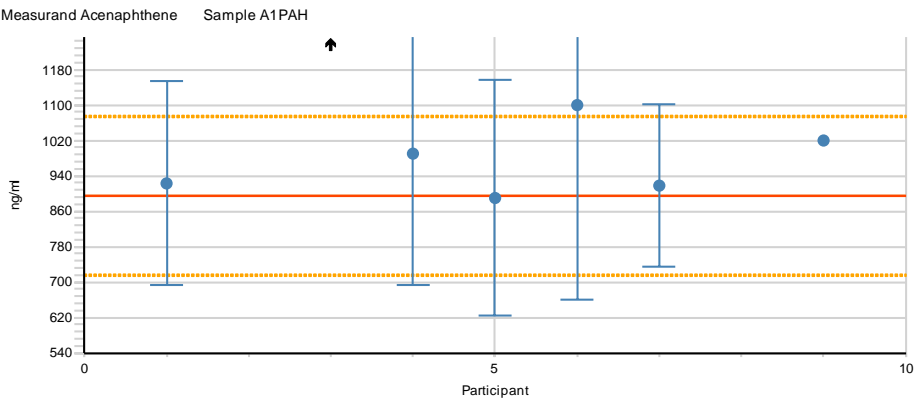
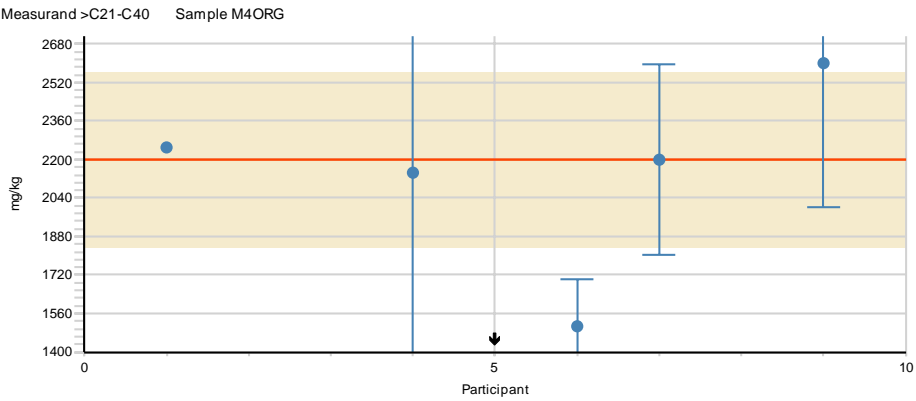
Results and their uncertainty estimates

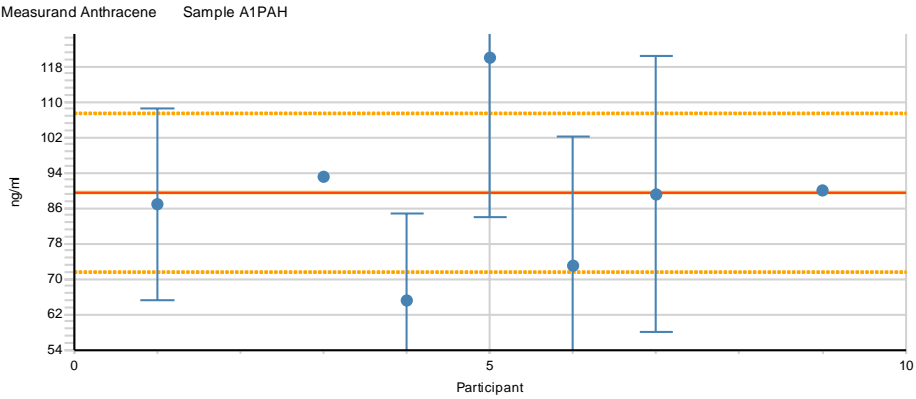
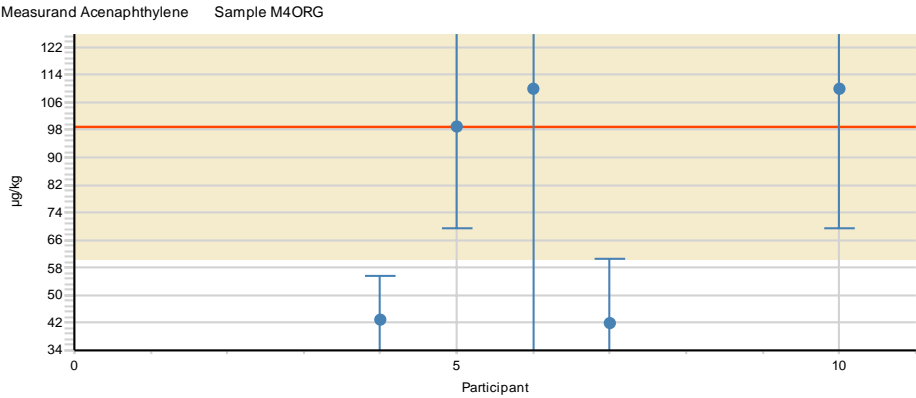
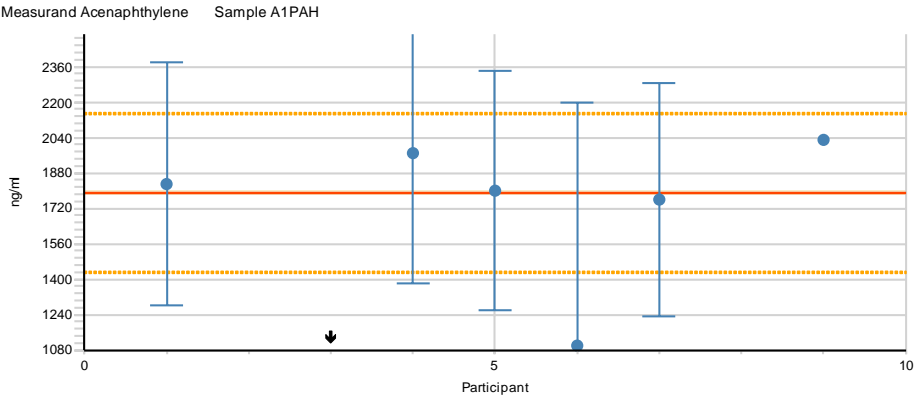
Kuvissa / In figures:

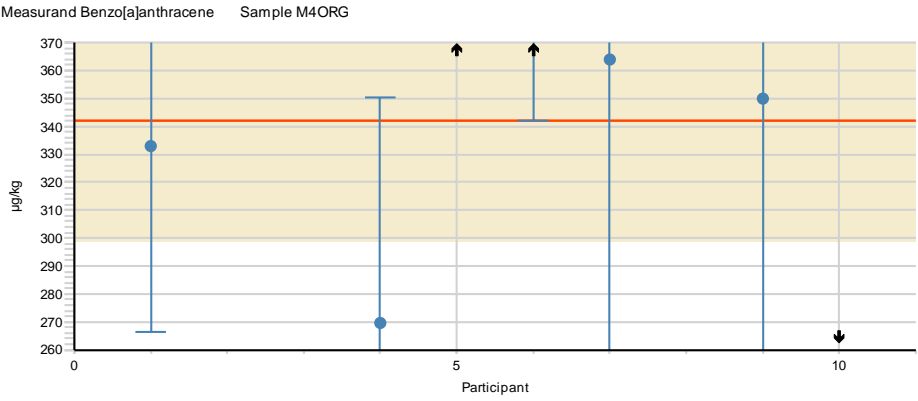
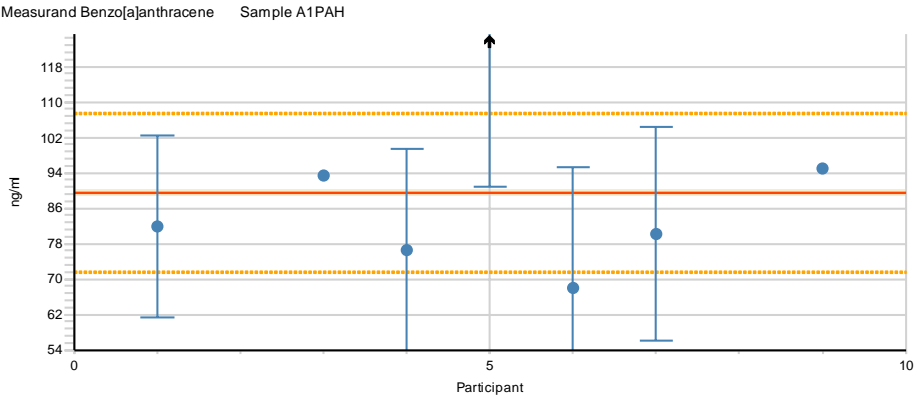
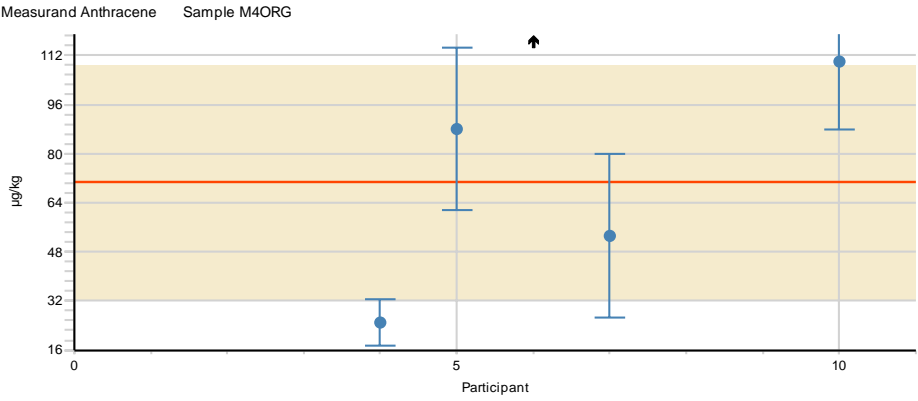
- Katkoviivat kuvaavat arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa, punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue vertailuarvon kokonaisepävarmuutta sekä nuoli tuloksia, jotka ovat kuvaajan rajauksen ulkopuolella.
- The dashed lines describe the standard deviation for the proficiency assessment, red solid line shows the assigned value, shaded area describes the expanded measurement uncertainty of the assigned value, and arrow describes the value outside the scale.

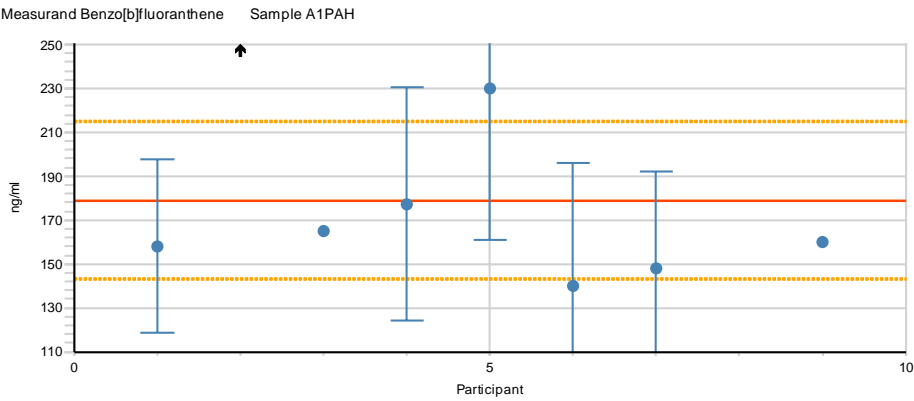
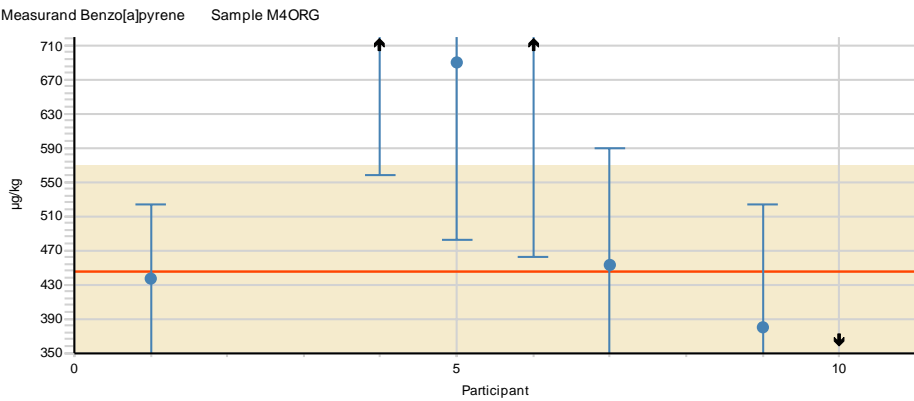
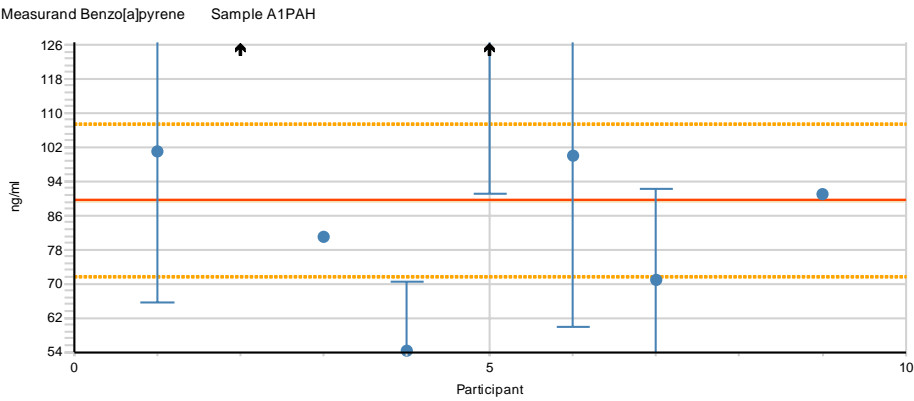


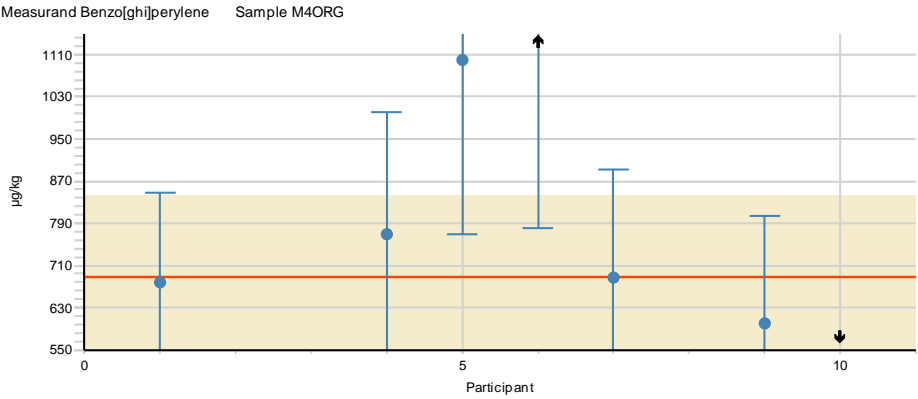
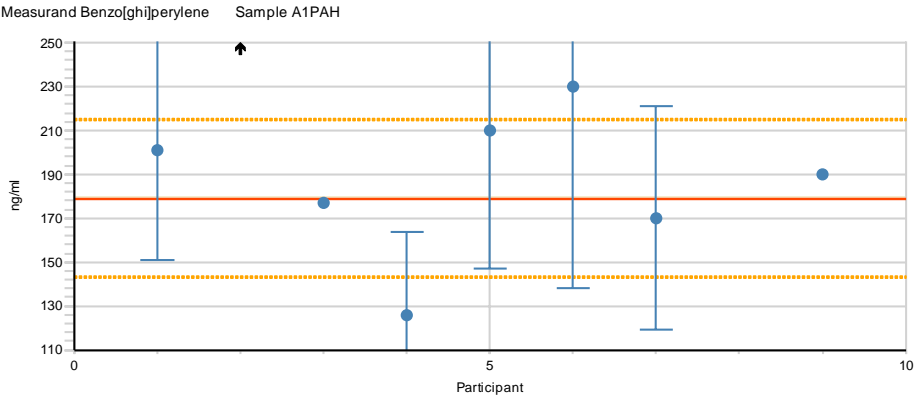
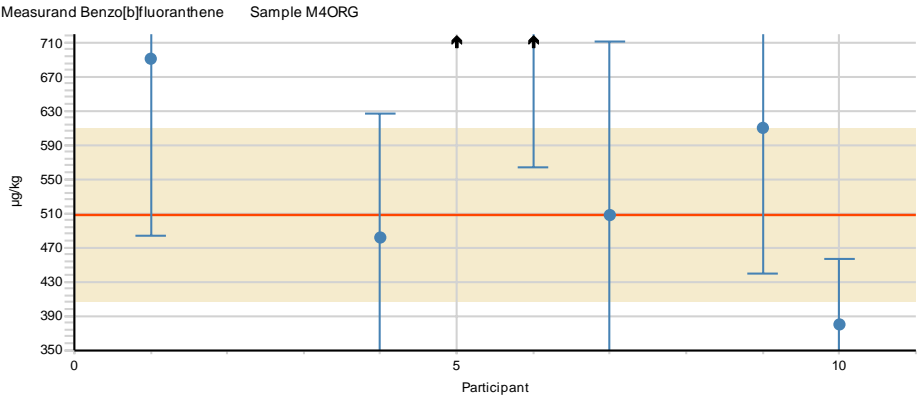


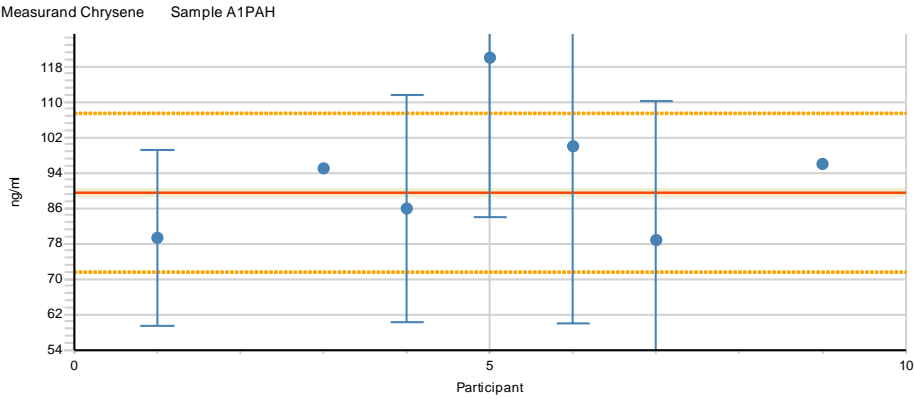
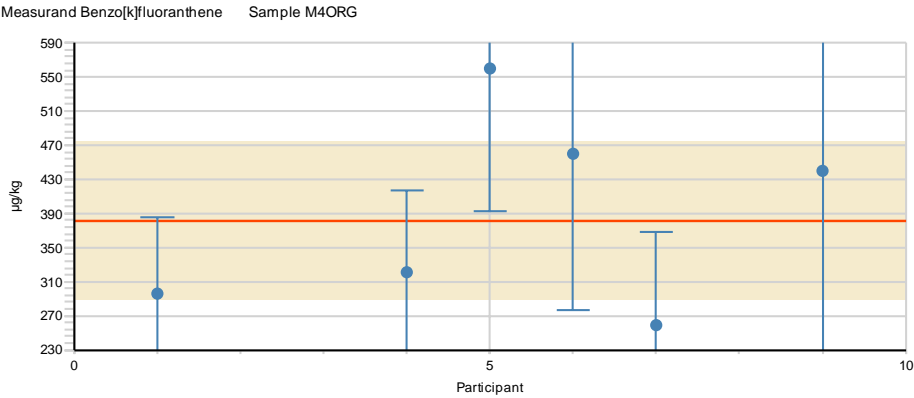
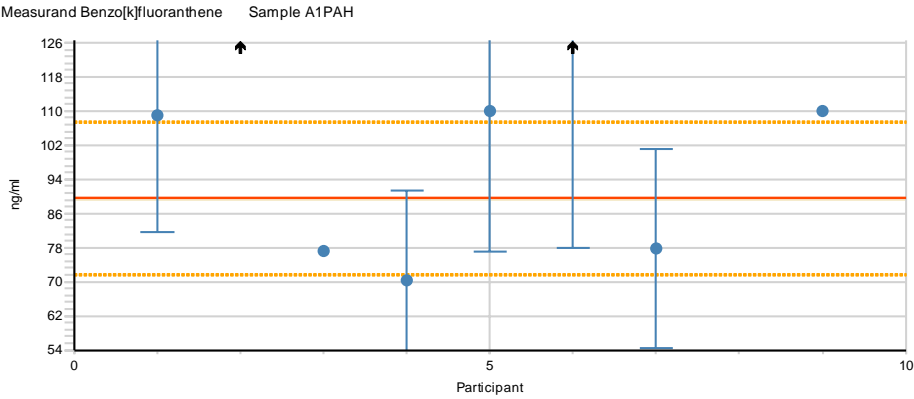


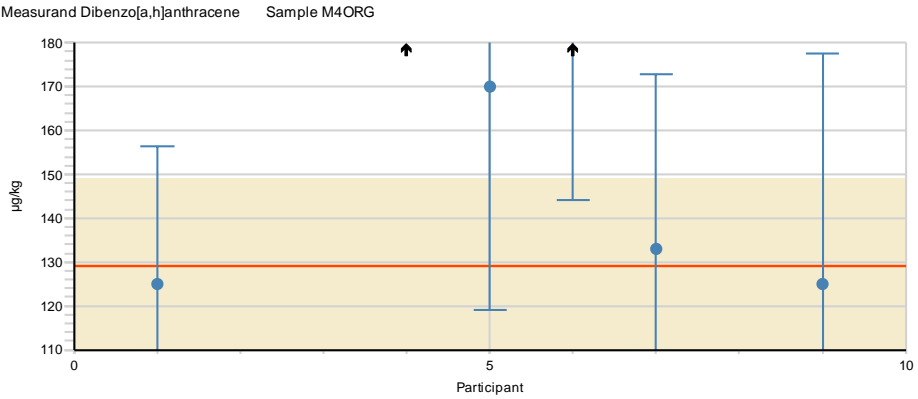
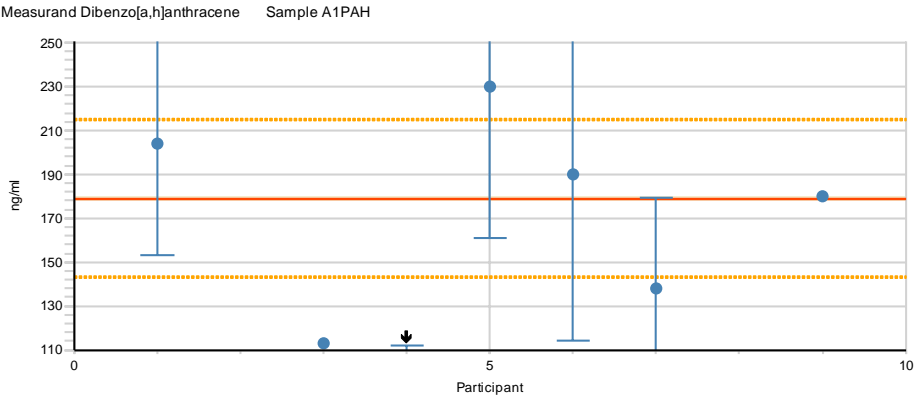
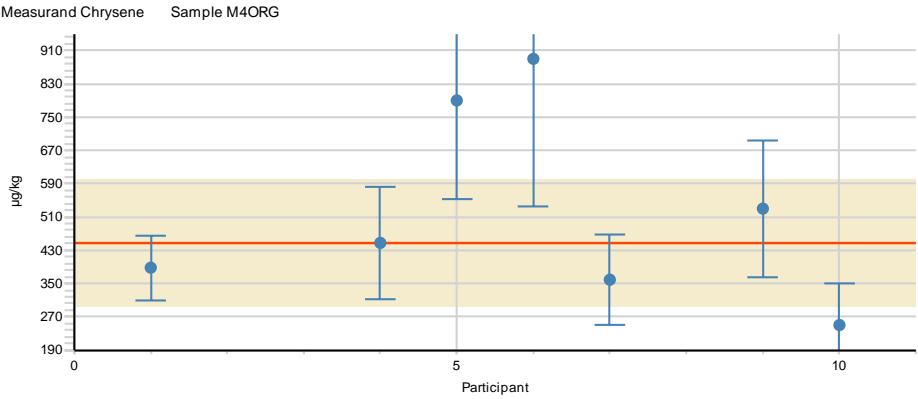




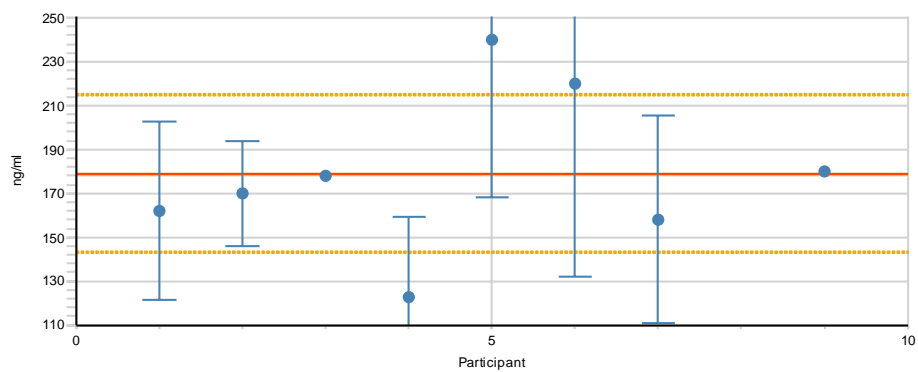




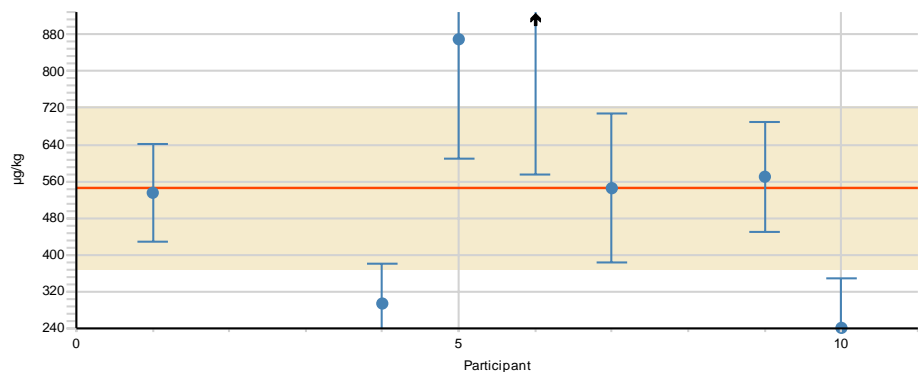




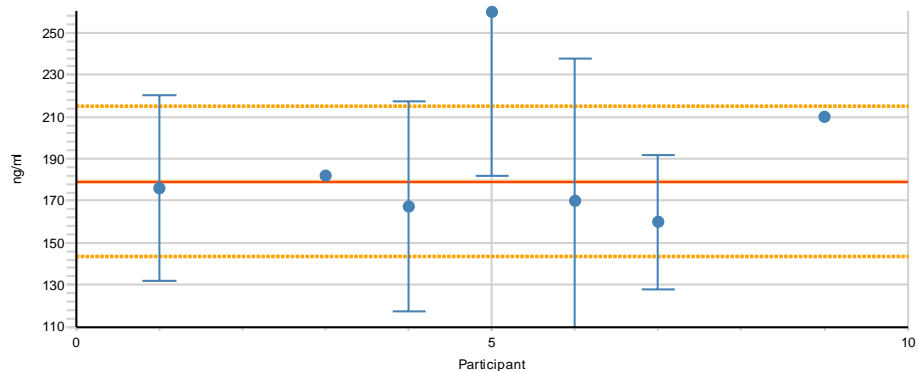
Measurand Fluoranthene Sample A1PAH

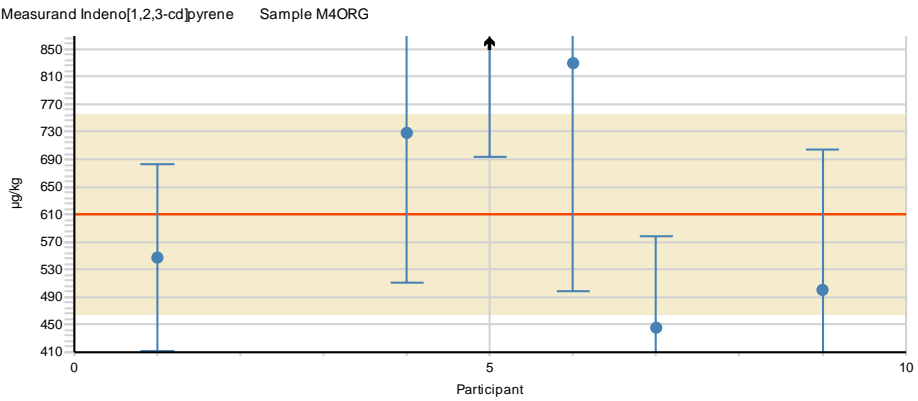
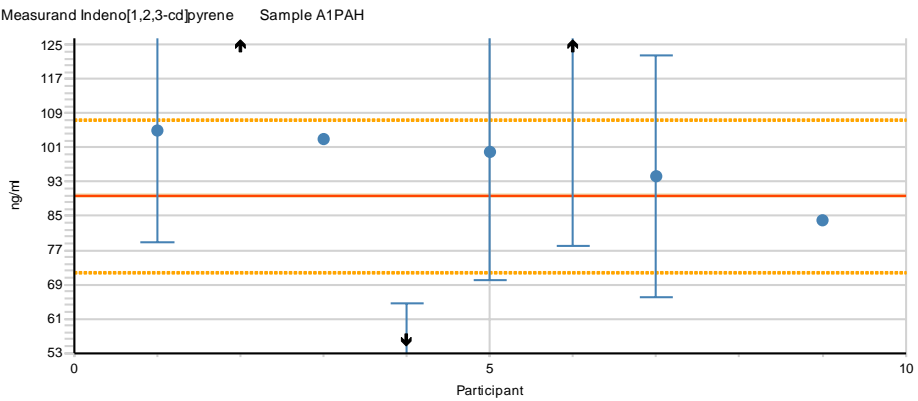
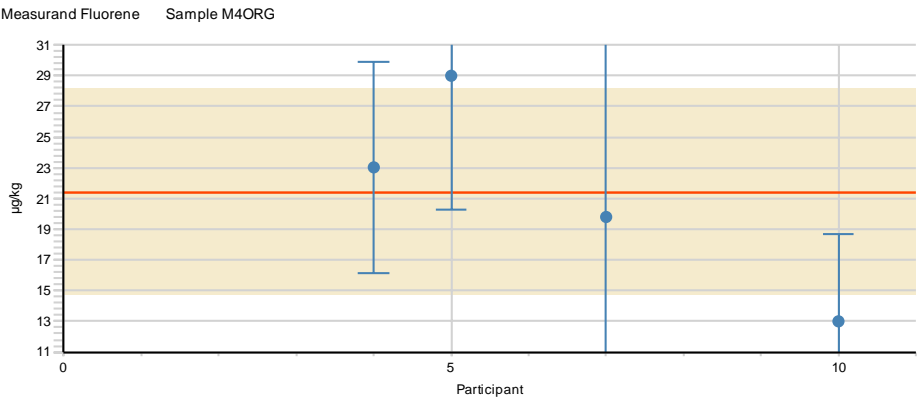


Measurand Fluoranthene Sample M4ORG

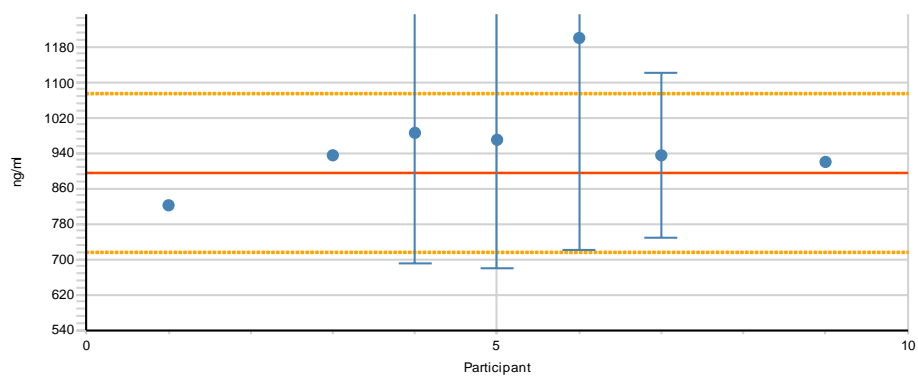


Measurand Fluorene Sample A1PAH

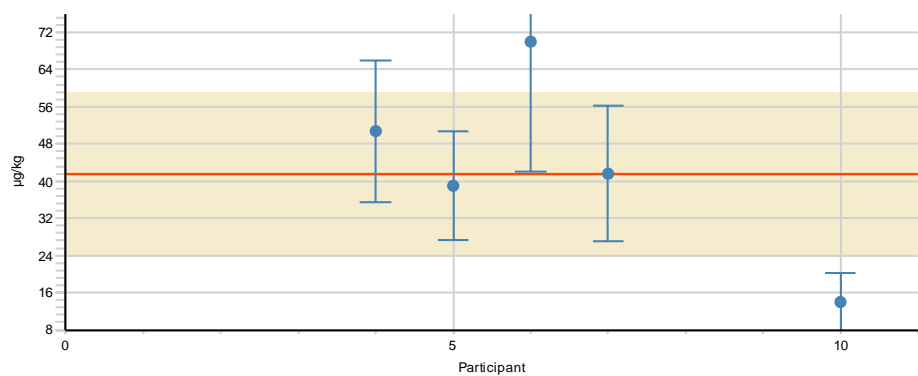




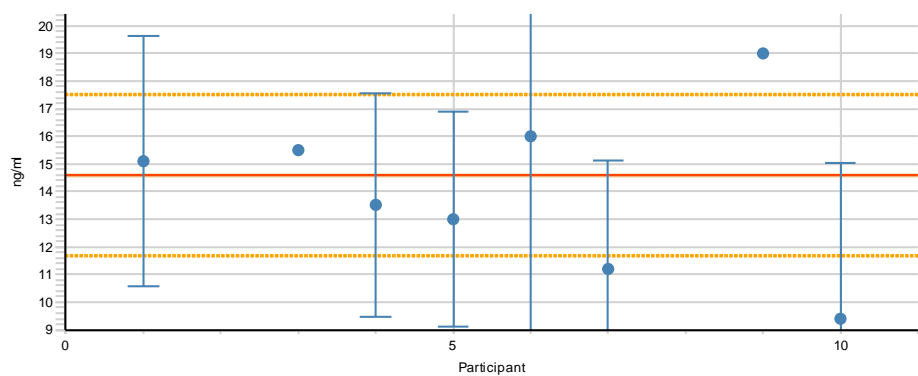
Measurand Naphthalene Sample A1PAH

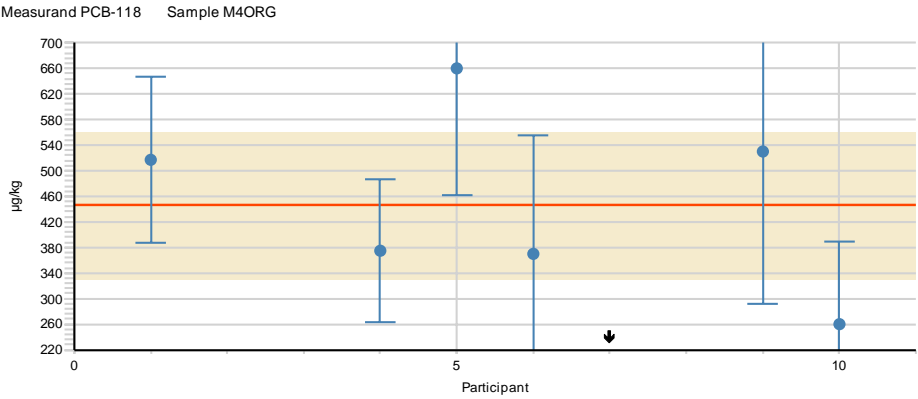
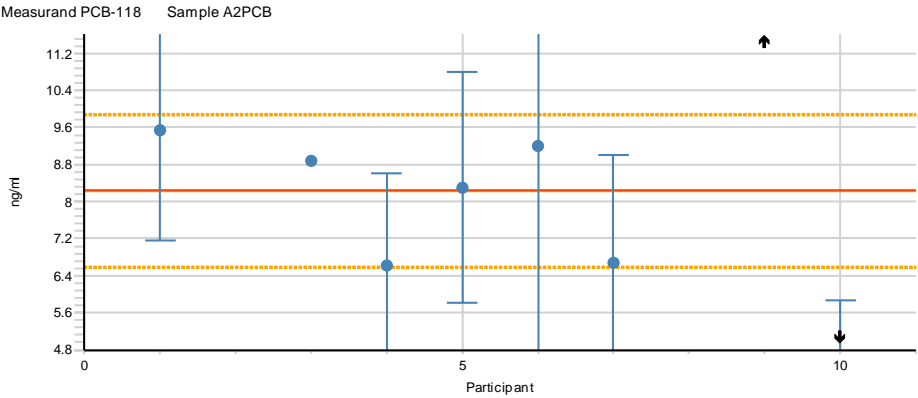
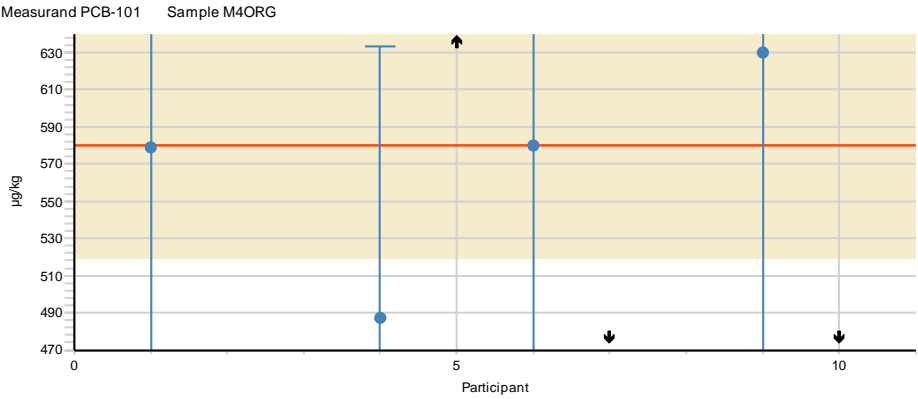


Measurand Naphthalene Sample M4ORG

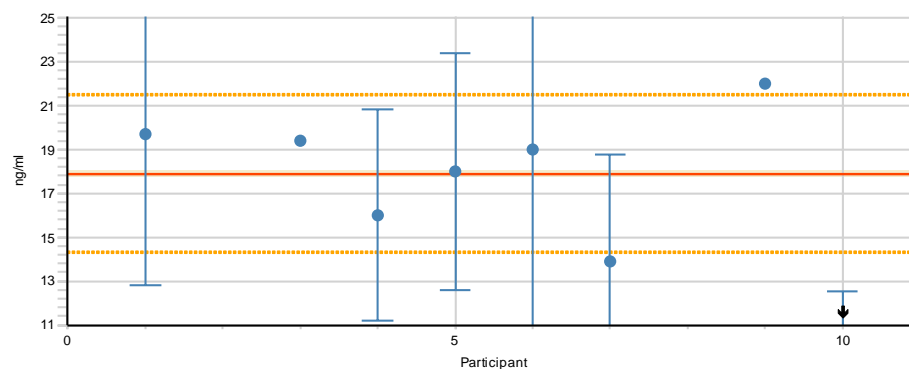


Measurand PCB-101 Sample A2PCB

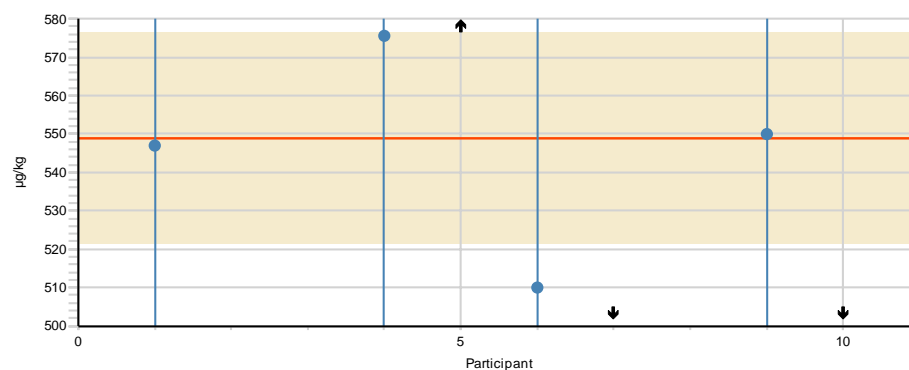




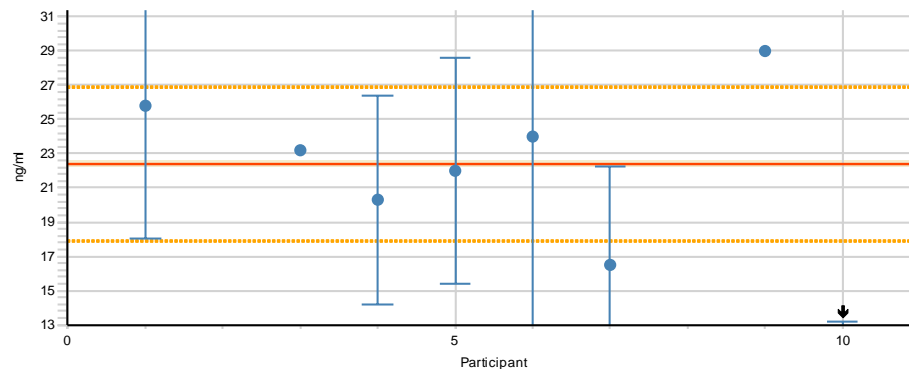
Measurand PCB-138 Sample A2PCB

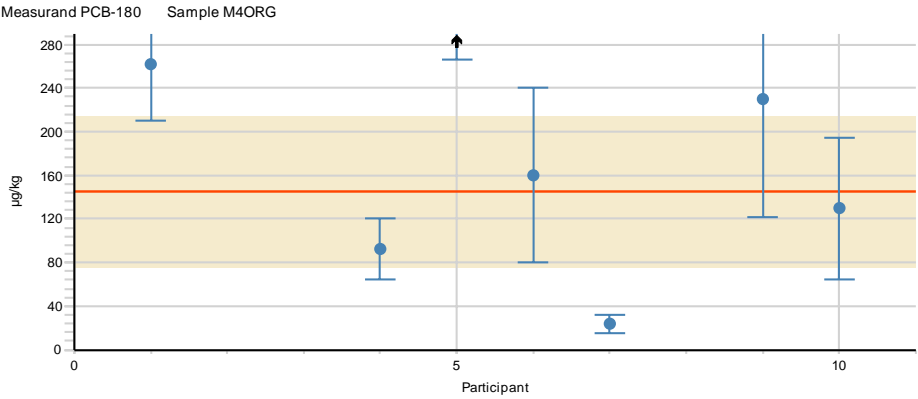
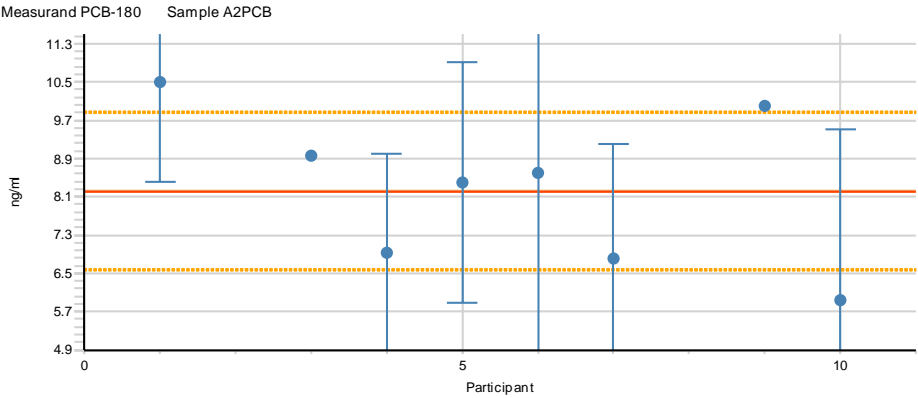
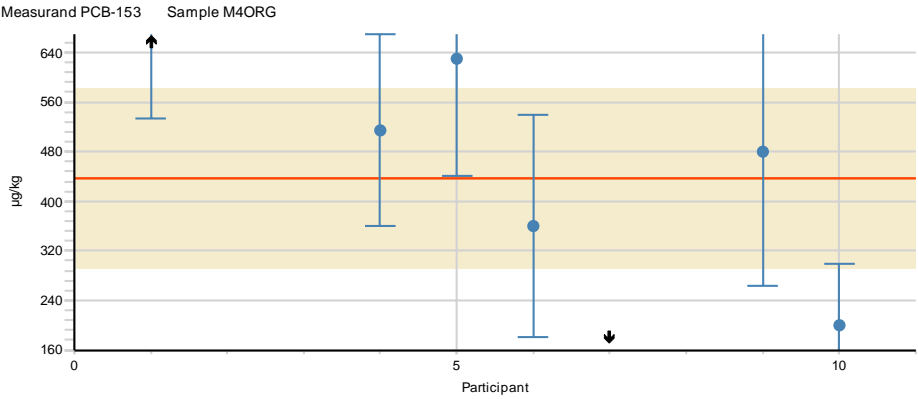


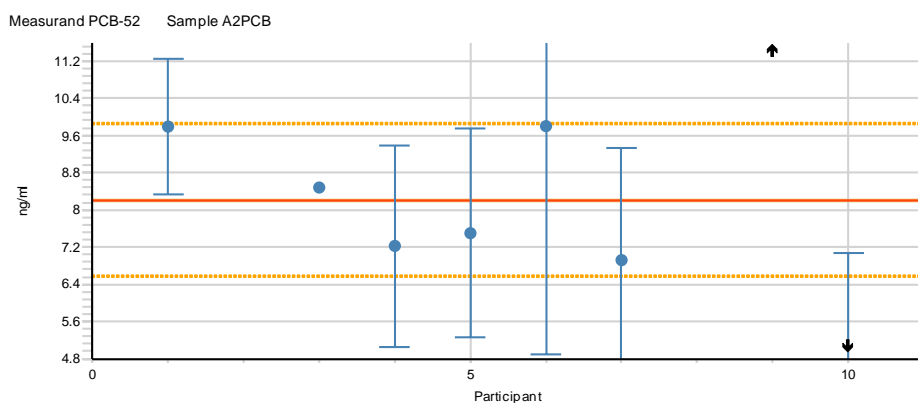
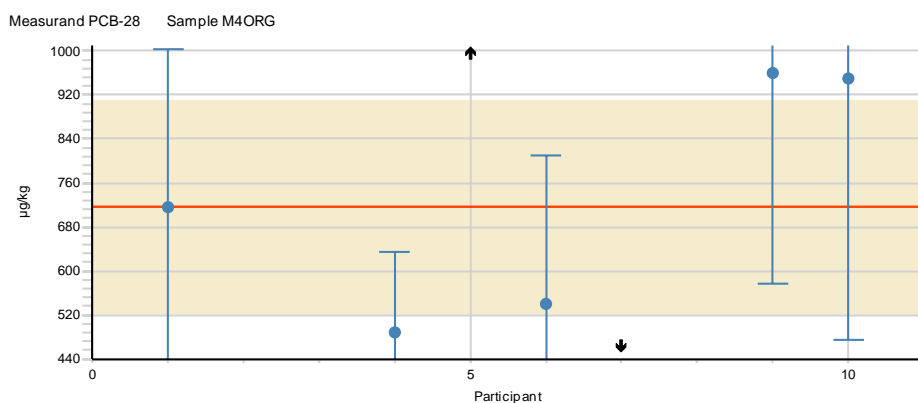
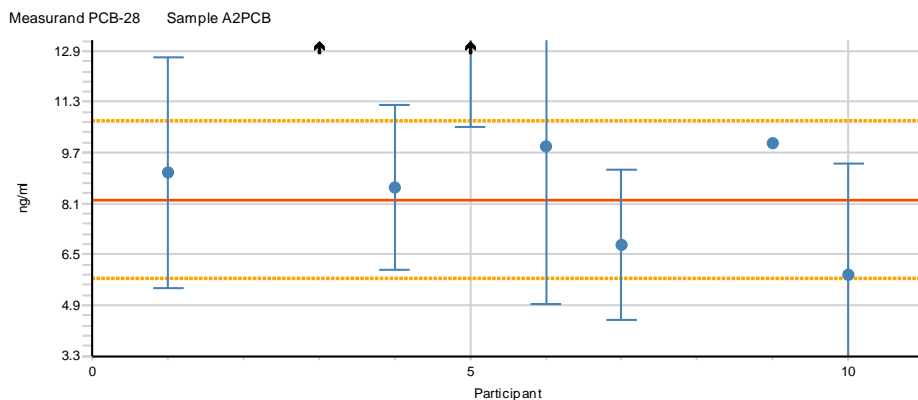
Measurand PCB-138 Sample M4ORG

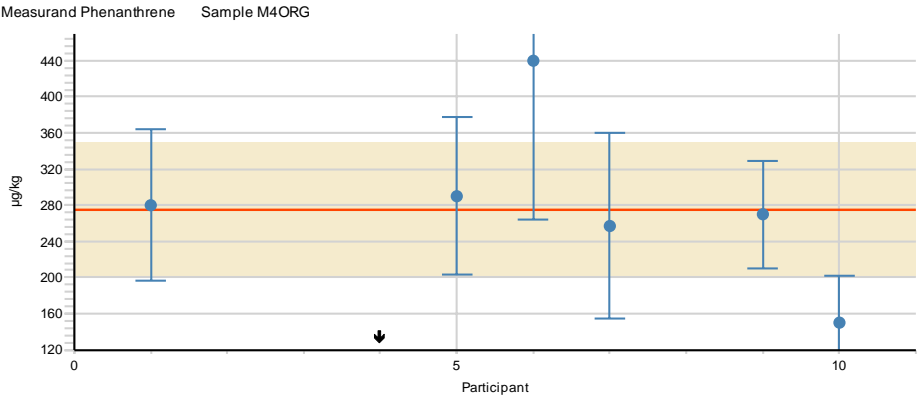
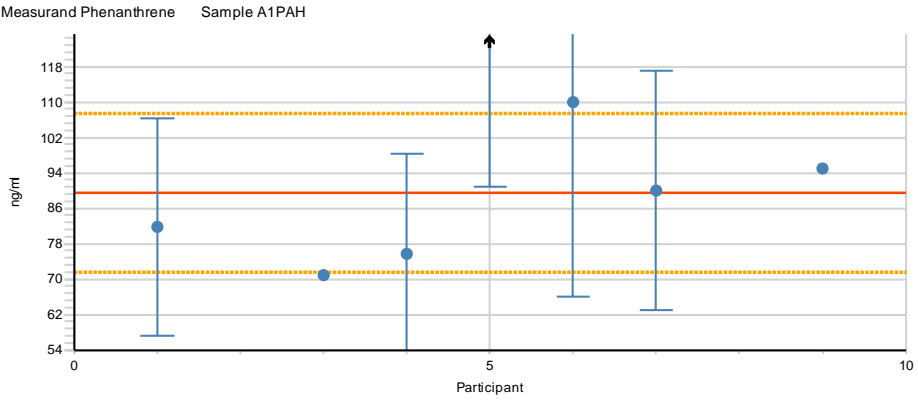
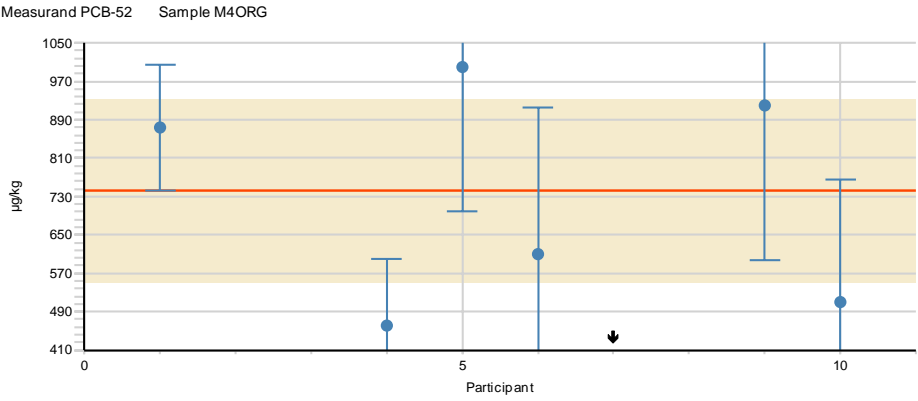


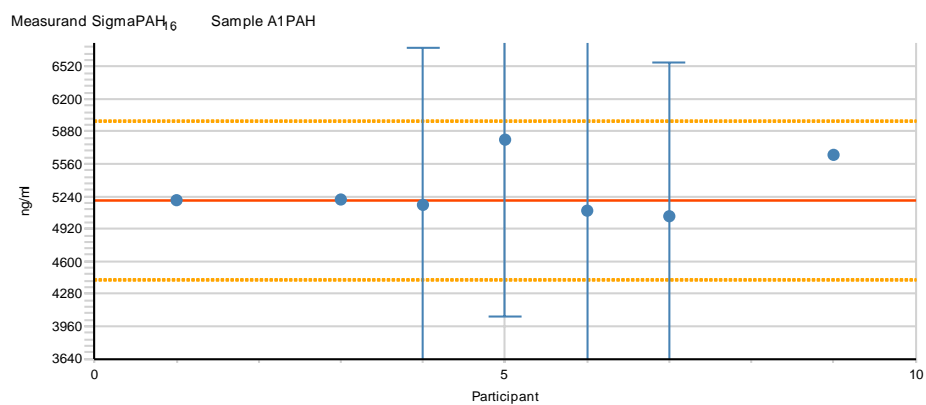
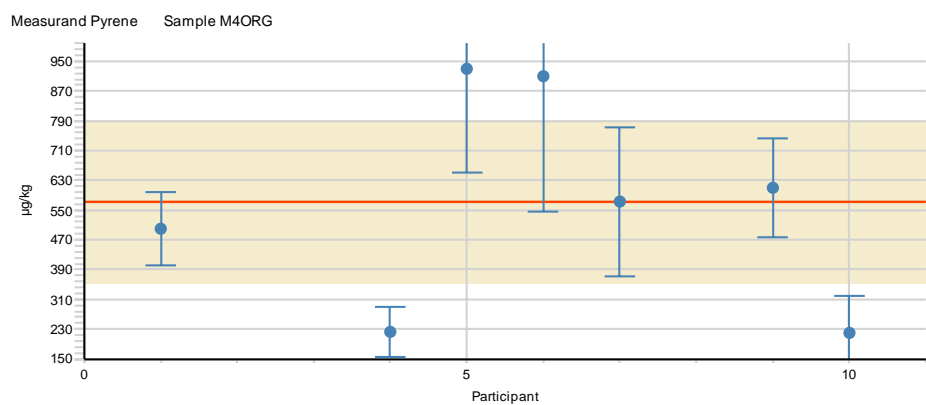
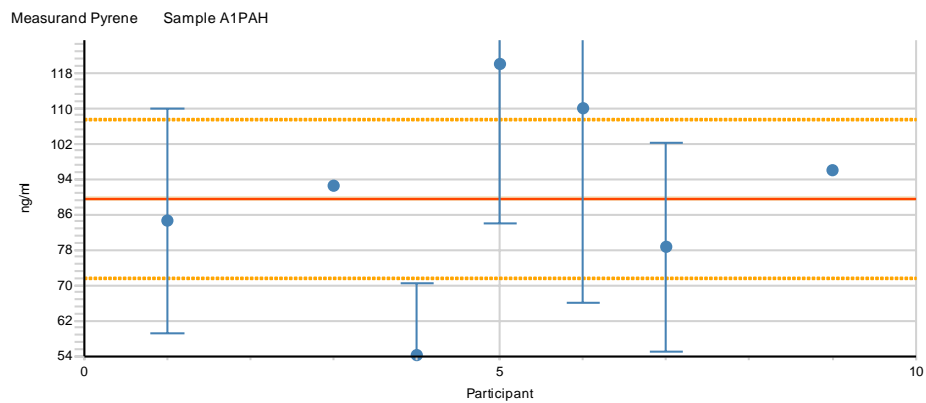
Measurand PCB-153 Sample A2PCB

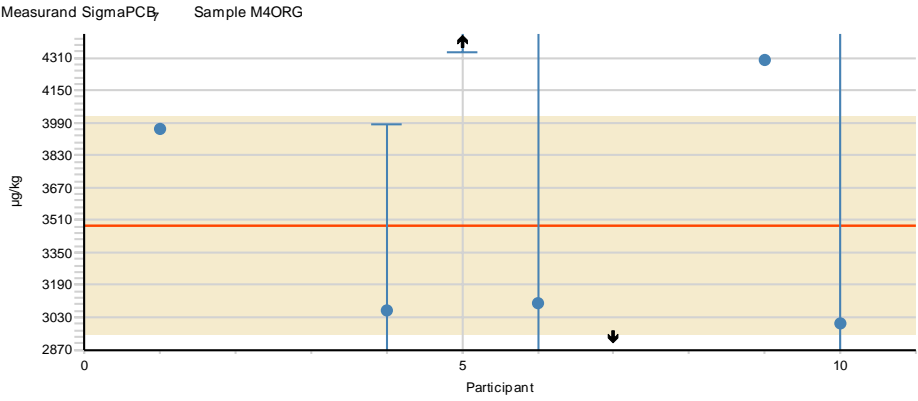
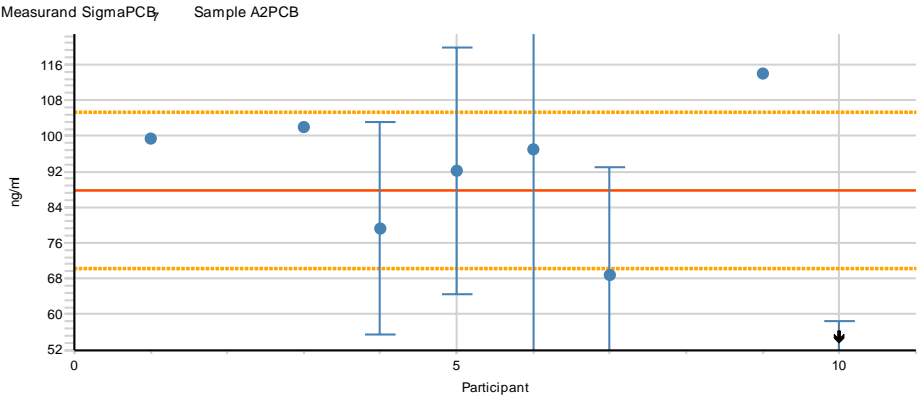
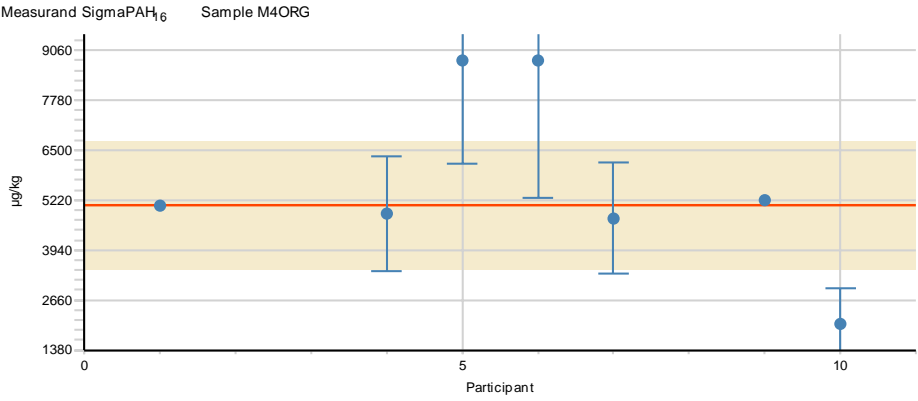












LIITE 10: Yhteenveto z-arvoista

Summary of the z scores

Testisuure Measurand	Näyte Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		%
>C10-C21	A3OIL	S	.	.	S	S	S	S	.	S	.		100
>C10-C40	A3OIL	S	.	.	S	S	S	S	.	S	.		100
>C21-C40	A3OIL	S	.	.	S	S	S	S	.	S	.		100
Acenaphthene	A1PAH	S	.	<i>U</i>	S	S	<i>Q</i>	S	.	S	.		71,4
Acenaphthylene	A1PAH	S	.	<i>u</i>	S	S	<i>u</i>	S	.	S	.		71,4
Anthracene	A1PAH	S	.	S	<i>q</i>	<i>U</i>	S	S	.	S	.		71,4
Benzo[a]anthracene	A1PAH	S	.	S	S	<i>U</i>	<i>q</i>	S	.	S	.		71,4
Benzo[a]pyrene	A1PAH	S	<i>U</i>	S	<i>u</i>	<i>U</i>	S	<i>q</i>	.	S	.		50,0
Benzo[b]fluoranthene	A1PAH	S	<i>U</i>	S	S	<i>Q</i>	<i>q</i>	S	.	S	.		62,5
Benzo[ghi]perylene	A1PAH	S	<i>U</i>	S	<i>q</i>	S	<i>Q</i>	S	.	S	.		62,5
Benzo[k]fluoranthene	A1PAH	<i>Q</i>	<i>U</i>	S	<i>q</i>	<i>Q</i>	<i>U</i>	S	.	<i>Q</i>	.		25,0
Chrysene	A1PAH	S	.	S	S	<i>U</i>	S	S	.	S	.		85,7
Dibenzo[a,h]anthracene	A1PAH	S	.	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>Q</i>	S	<i>q</i>	.	S	.		42,9
Fluoranthene	A1PAH	S	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>u</i>	<i>U</i>	<i>Q</i>	S	.	S	.		62,5
Fluorene	A1PAH	S	.	S	S	<i>U</i>	S	S	.	S	.		85,7
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	A1PAH	S	<i>U</i>	S	<i>u</i>	S	<i>U</i>	S	.	S	.		62,5
Naphthalene	A1PAH	S	.	S	S	S	<i>U</i>	S	.	S	.		85,7
PCB-101	A2PCB	S	.	S	S	S	S	<i>q</i>	.	<i>U</i>	<i>u</i>		62,5
PCB-118	A2PCB	S	.	S	S	S	S	S	.	<i>U</i>	<i>u</i>		75,0
PCB-138	A2PCB	S	.	S	S	S	S	<i>q</i>	.	<i>Q</i>	<i>u</i>		62,5
PCB-153	A2PCB	S	.	S	S	S	S	<i>q</i>	.	<i>Q</i>	<i>u</i>		62,5
PCB-180	A2PCB	<i>Q</i>	.	S	S	S	S	S	.	<i>Q</i>	<i>q</i>		62,5
PCB-28	A2PCB	S	.	<i>U</i>	S	<i>U</i>	S	S	.	S	<i>S</i>		75,0
PCB-52	A2PCB	S	.	S	S	S	S	S	.	<i>U</i>	<i>u</i>		75,0
Phenanthrene	A1PAH	S	.	<i>q</i>	S	<i>U</i>	<i>Q</i>	S	.	S	.		57,1
Pyrene	A1PAH	S	.	S	<i>u</i>	<i>U</i>	<i>Q</i>	S	.	S	.		57,1
SigmaPAH ₁₆	A1PAH	S	.	S	S	S	S	S	.	S	.		100
SigmaPCB ₇	A2PCB	S	.	S	S	S	S	<i>q</i>	.	<i>Q</i>	<i>u</i>		62,5
%		93	17	77	72	55	59	79		72	13		
accredited		25			29	27	3	26					

S - hyväksytty ($-2 \leq z \leq 2$), Q - kyseenalainen ($2 < z < 3$), q - kyseenalainen ($-3 < z < -2$),U - hylätty ($z \geq 3$) ja u - hylätty ($z \leq -3$), vastaavasti

lihavoitu - akkreditoitu, kurssiivi - akkreditoimaton

% - hyväksyttyjen tulosten prosenttiosuus

Hyväksytyt kaikista, %: 69 akkreditoituista, %: 74 akkreditoimattomista, %: 64

S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), Q - questionable ($2 < z < 3$), q - questionable ($-3 < z < -2$),U - unsatisfactory ($z \geq 3$), and u - unsatisfactory ($z \leq -3$), respectively

bold - accredited, italics - non-accredited

% - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % in all: 69 % in accredited: 74 % in non-accredited: 64

LIITE 11: Yhteenveto E_n -arvoistaSummary of the E_n scores

Testituure Measurand	Näyte Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		%
>C10-C21	M4ORG	.	.	.	0,4	-2,8	-1,4	-0,8	.	0,0	60,0
>C10-C40	M4ORG	0,1	.	.	0,0	-3,5	-1,8	-0,2	.	0,5	66,7
>C21-C40	M4ORG	.	.	.	-0,1	-3,5	-1,7	0,0	.	0,6	60,0
Acenaphthene	M4ORG	.	.	.	0,0	1,8	.	-0,7	.	.	0,5	75,0
Acenaphthylene	M4ORG	.	.	.	-1,4	0,0	0,1	-1,3	.	.	0,2	60,0
Anthracene	M4ORG	.	.	.	-1,2	0,4	1,7	-0,4	.	.	0,9	60,0
Benzo[a]anthracene	M4ORG	-0,1	.	.	-0,8	1,5	1,0	0,2	.	0,1	-5,6	71,4
Benzo[a]pyrene	M4ORG	-0,1	.	.	1,3	1,0	1,0	0,0	.	-0,3	-1,5	57,1
Benzo[b]fluoranthene	M4ORG	0,8	.	.	-0,1	2,1	1,1	0,0	.	0,5	-1,0	57,1
Benzo[ghi]perylene	M4ORG	0,0	.	.	0,3	1,1	1,1	0,0	.	-0,3	-2,9	57,1
Benzo[k]fluoranthene	M4ORG	-0,7	.	.	-0,4	0,9	0,4	-0,9	.	0,2	100
Chrysene	M4ORG	-0,4	.	.	0,0	1,2	1,1	-0,5	.	0,4	-1,1	57,1
Dibenzo[a,h]anthracene	M4ORG	-0,1	.	.	1,9	0,7	1,1	0,1	.	-0,1	66,7
Fluoranthene	M4ORG	0,0	.	.	-1,3	1,0	1,0	0,0	.	0,1	-1,5	57,1
Fluorene	M4ORG	.	.	.	0,2	0,7	.	-0,1	.	.	-1,0	100
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	M4ORG	-0,3	.	.	0,5	1,1	0,6	-0,8	.	-0,4	83,3
Naphthalene	M4ORG	.	.	.	0,4	-0,1	0,9	0,0	.	.	-1,5	80,0
PCB-101	M4ORG	0,0	.	.	-0,6	1,2	0,0	-7,6	.	0,2	-8,5	57,1
PCB-118	M4ORG	0,4	.	.	-0,4	0,9	-0,3	-3,4	.	0,3	-1,1	71,4
PCB-138	M4ORG	0,0	.	.	0,2	1,7	-0,2	-15,0	.	0,0	-2,2	57,1
PCB-153	M4ORG	1,2	.	.	0,4	0,8	-0,3	-2,7	.	0,2	-1,3	57,1
PCB-180	M4ORG	1,3	.	.	-0,7	1,8	0,1	-1,7	.	0,7	-0,2	57,1
PCB-28	M4ORG	0,0	.	.	-0,9	1,6	-0,5	-3,1	.	0,6	0,5	71,4
PCB-52	M4ORG	0,6	.	.	-1,2	0,7	-0,4	-3,4	.	0,5	-0,7	71,4
Phenanthrene	M4ORG	0,0	.	.	-2,4	0,1	0,9	-0,1	.	-0,1	-1,4	71,4
Pyrene	M4ORG	-0,3	.	.	-1,5	1,0	0,8	0,0	.	0,1	-1,5	57,1
SigmaPAH ₁₆	M4ORG	.	.	.	-0,1	1,2	1,0	-0,2	.	.	-1,6	60,0
SigmaPCB ₇	M4ORG	.	.	.	-0,4	1,4	-0,2	-5,4	.	.	-0,3	60,0
%		91	17		74	58	85	82		100	37		

E_n -arvojen avulla voidaan arvioida osallistujien tulosten etäisyyttä vertailuarvosta huomioiden heidän raportoimansa mittausepävarmuus

Kun $-1,0 < E_n < 1,0$ tulos on hyväksyttävä

$E_n \geq 1,0$ tai $E_n \leq -1,0$ viittaa mittausepävarmuuden arvioinnin päivitystarpeeseen tai tarpeeseen korjata mittausvirhe

Hyväksytty kaikista, %: 66

E_n scores enable to estimate the proximity of participant results to the assigned value taking into consideration their reported expanded uncertainty

Scores of $-1.0 < E_n < 1.0$ indicate successful performance

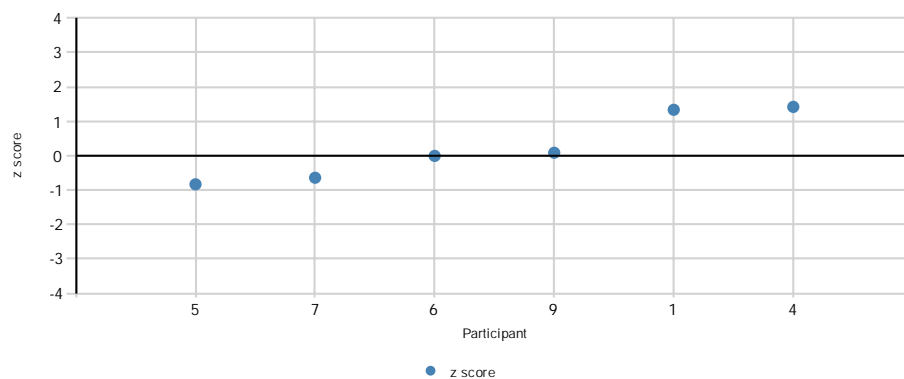
Scores of $E_n \geq 1.0$ or $E_n \leq -1.0$ indicate a need to review the uncertainty estimated or to correct a measurement issue

Totally satisfactory, % in all: 66

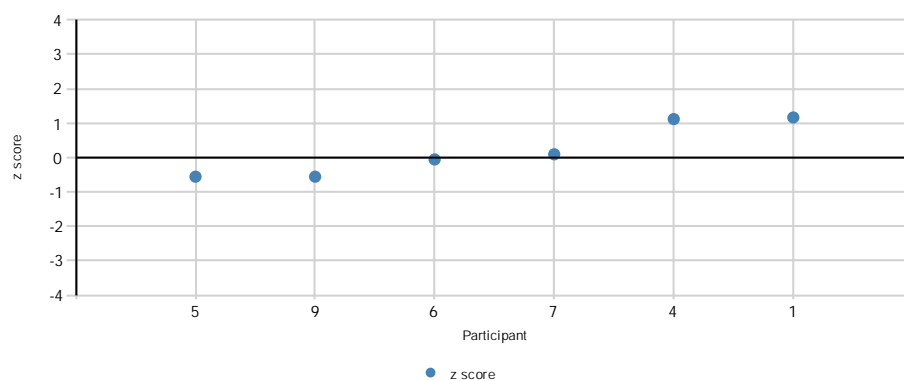
LIITE 12: z-arvot suuruusjärjestyksessä

z scores in ascending order

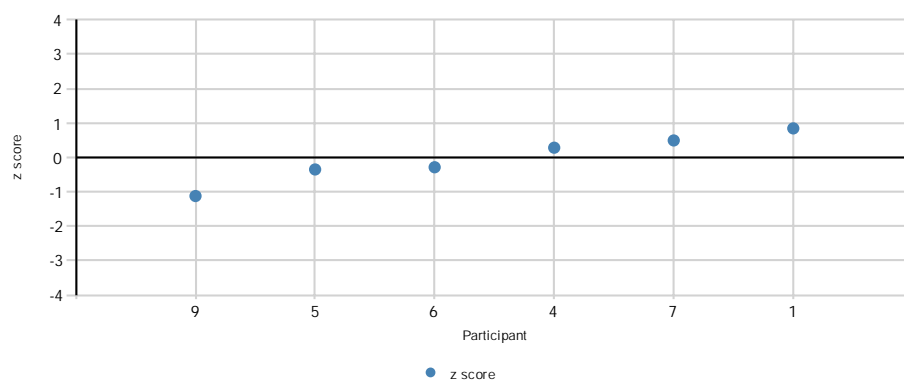
Measurand >C10-C21 Sample A3OIL

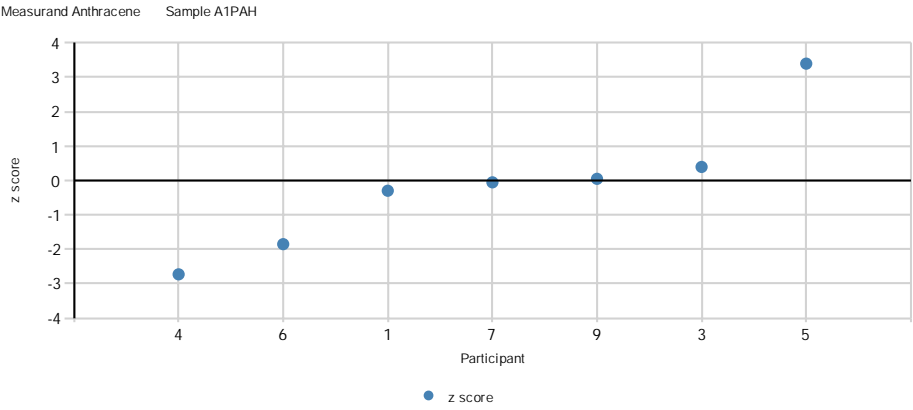
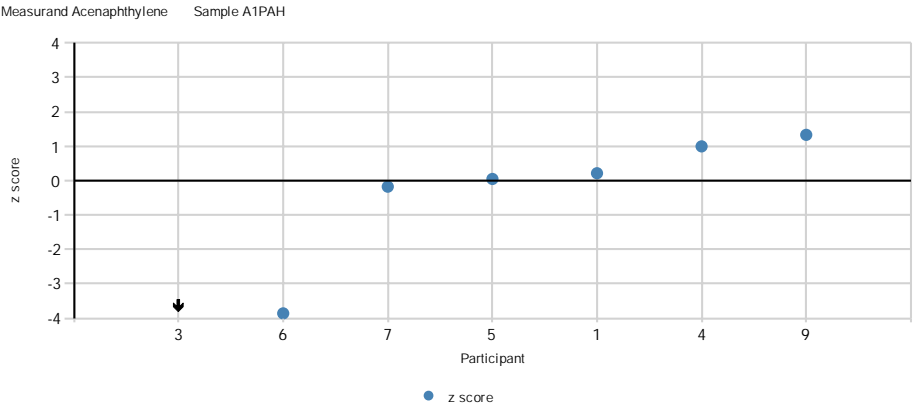
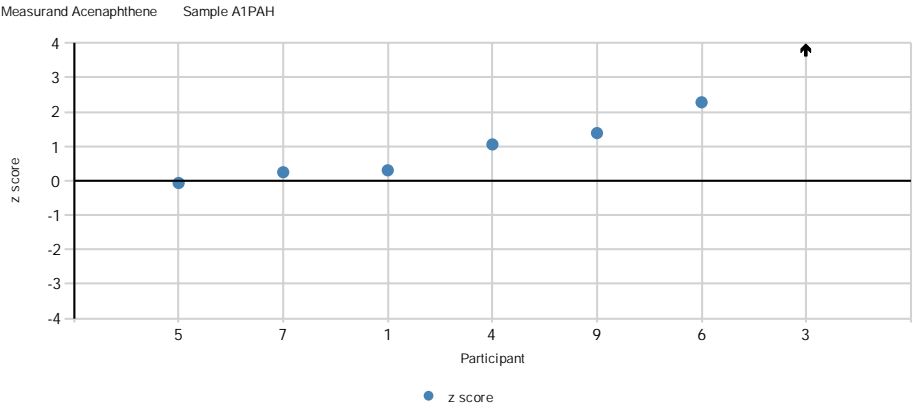


Measurand >C10-C40 Sample A3OIL

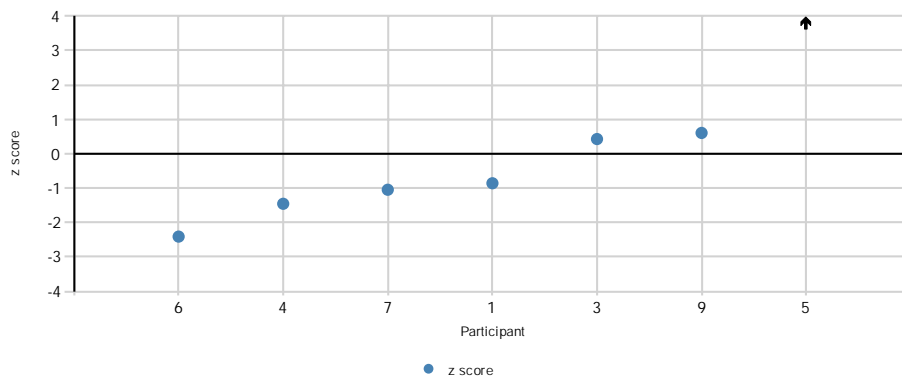


Measurand >C21-C40 Sample A3OIL

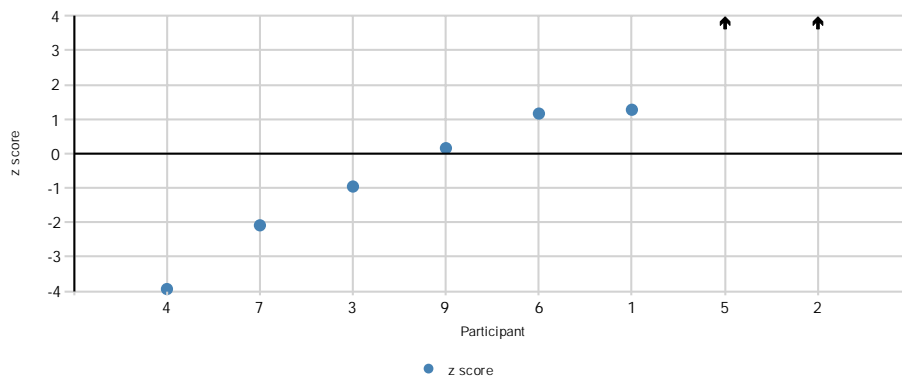




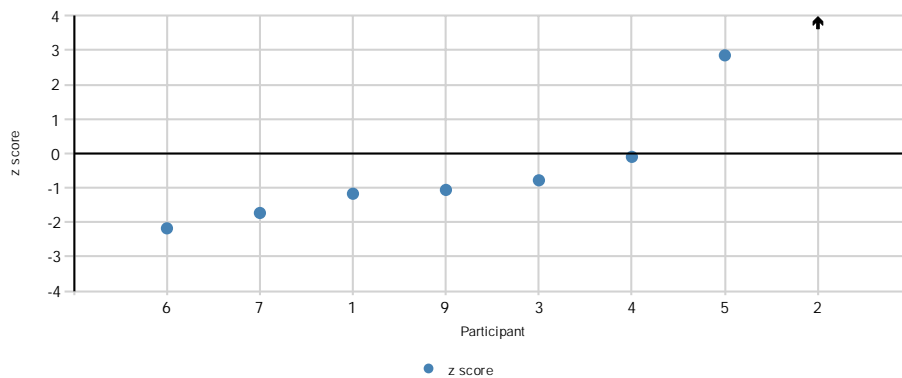
Measurand Benzo[a]anthracene Sample A1PAH

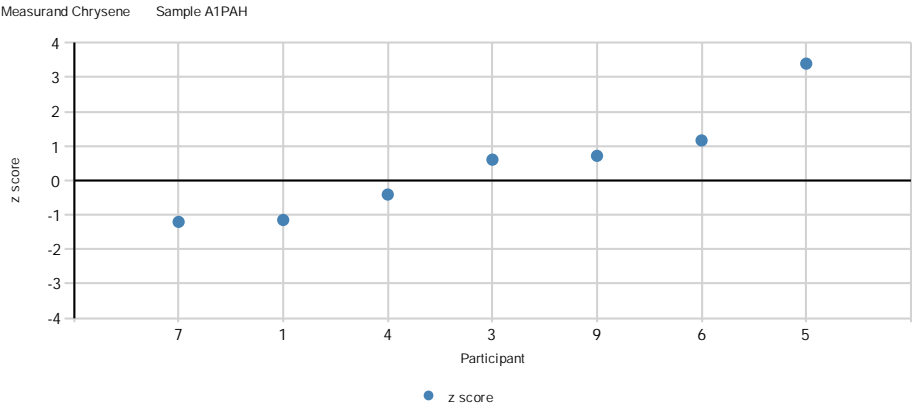
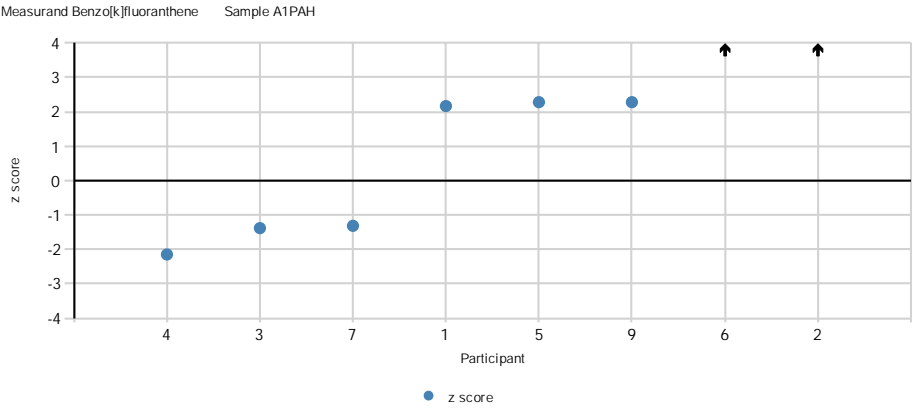
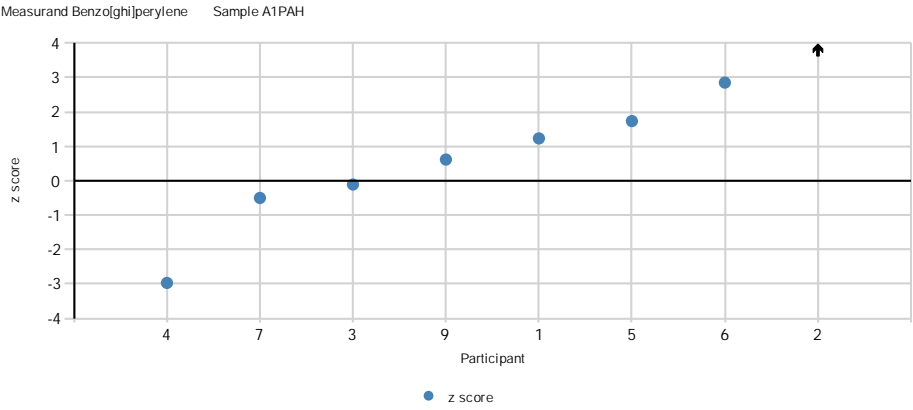


Measurand Benzo[a]pyrene Sample A1PAH

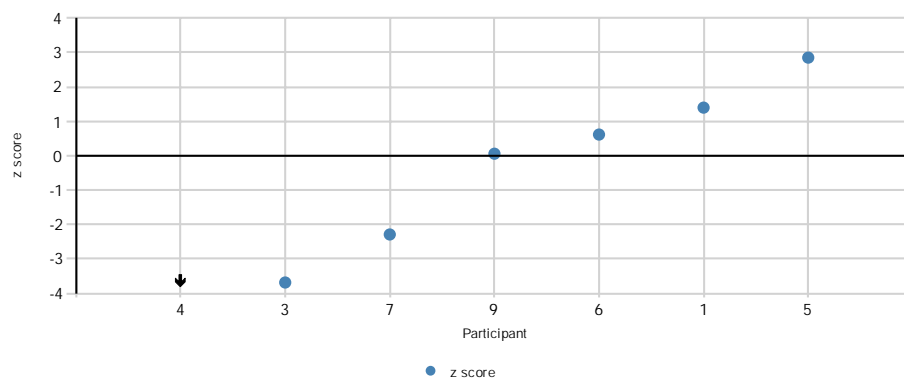


Measurand Benzo[b]fluoranthene Sample A1PAH

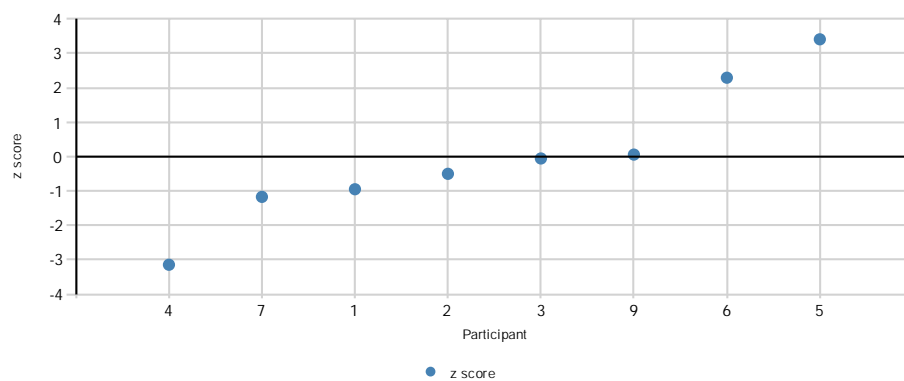




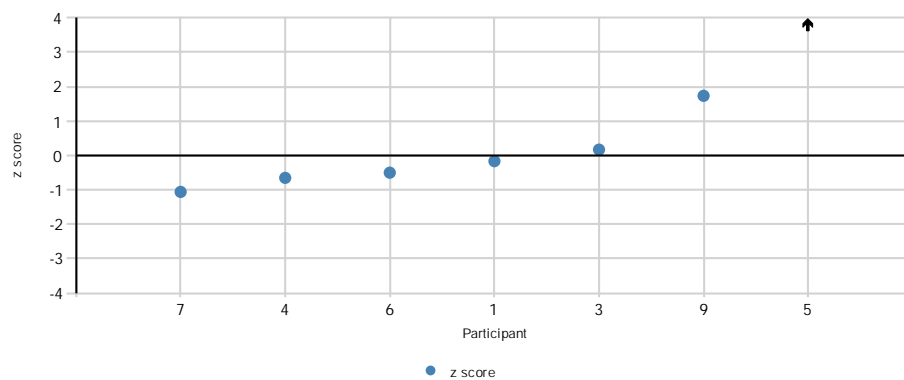
Measurand Dibenz[a,h]anthracene Sample A1PAH

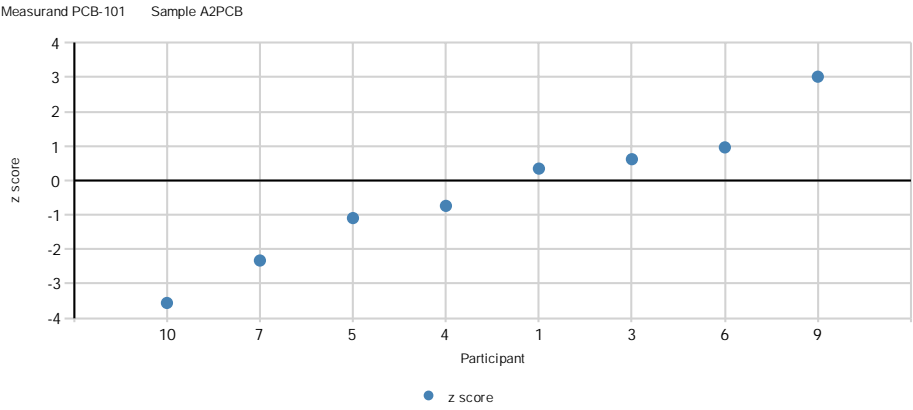
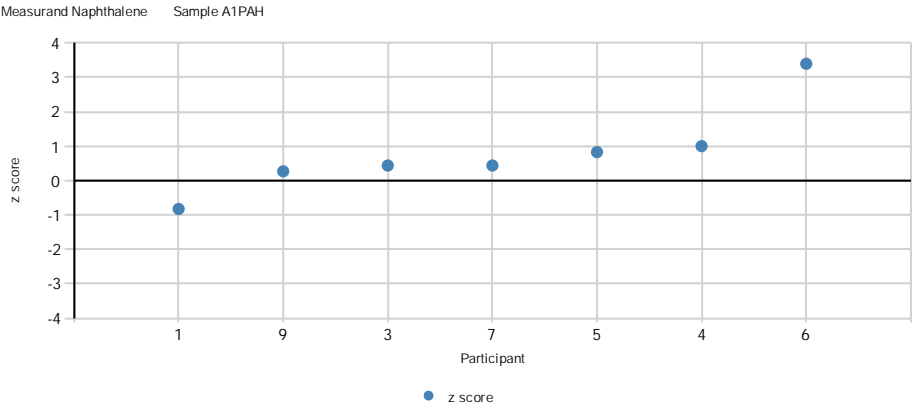
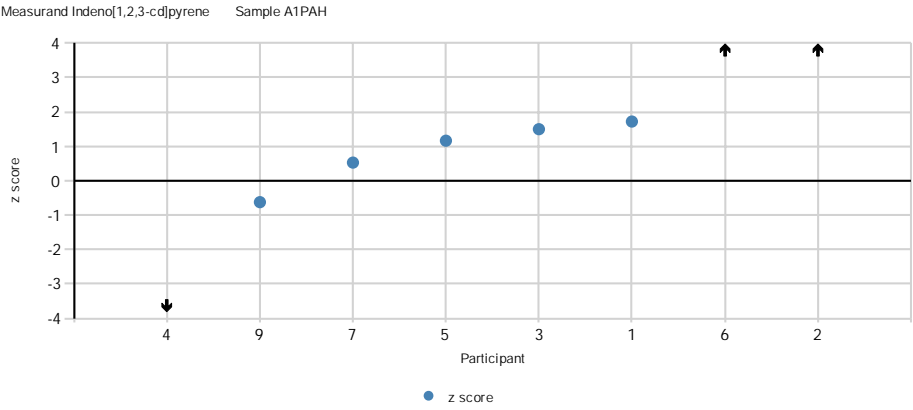


Measurand Fluoranthene Sample A1PAH

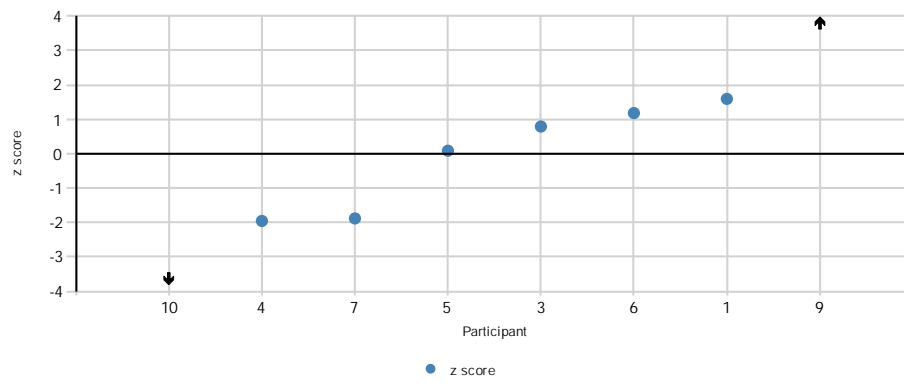


Measurand Fluorene Sample A1PAH

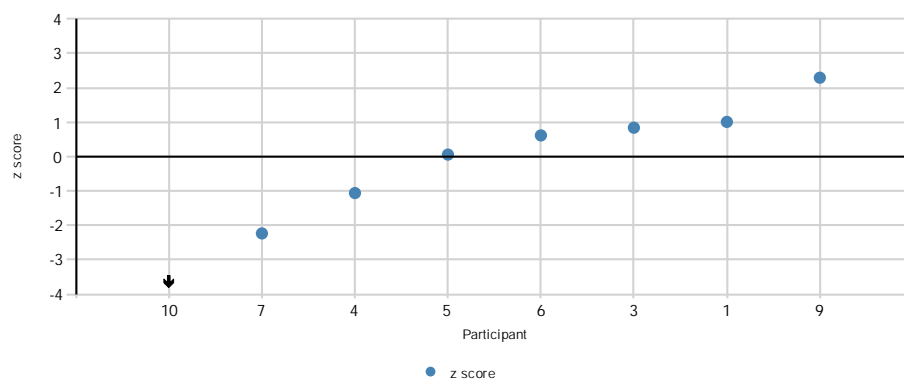




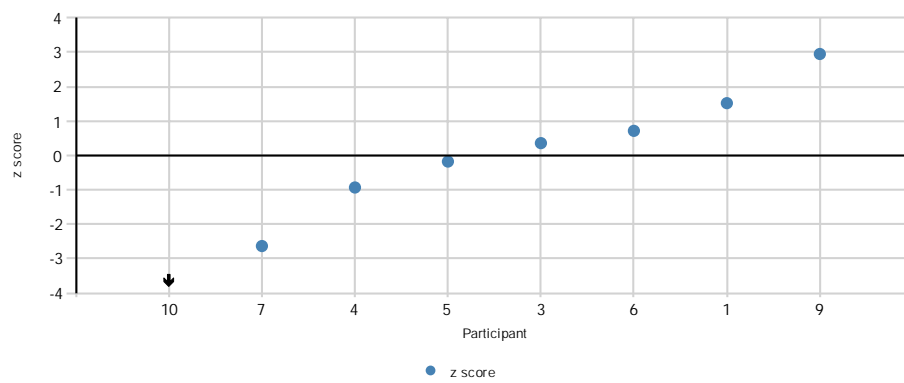
Measurand PCB-118 Sample A2PCB

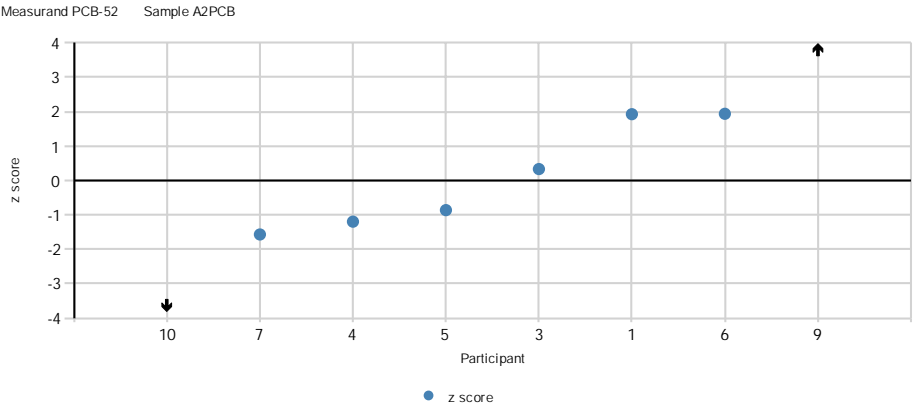
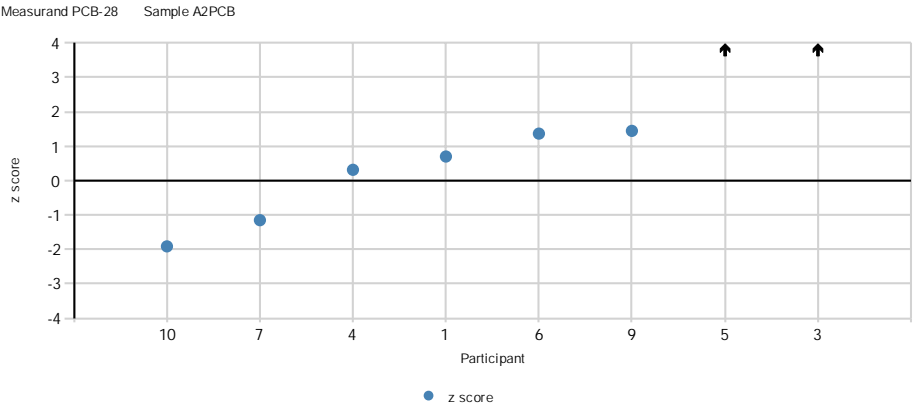
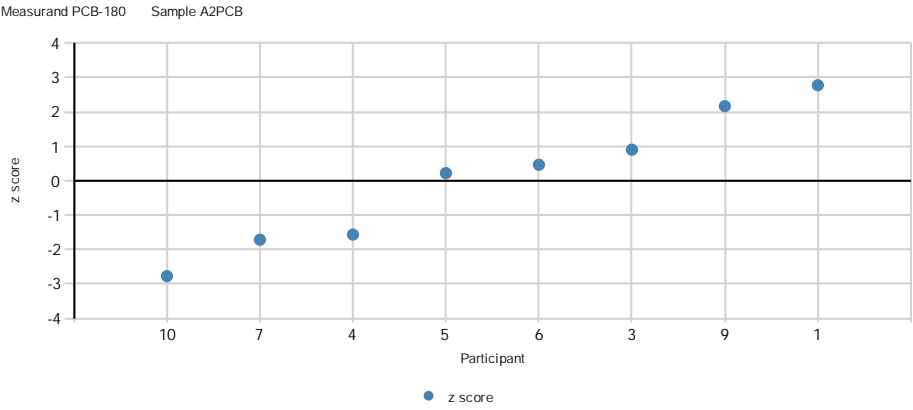


Measurand PCB-138 Sample A2PCB

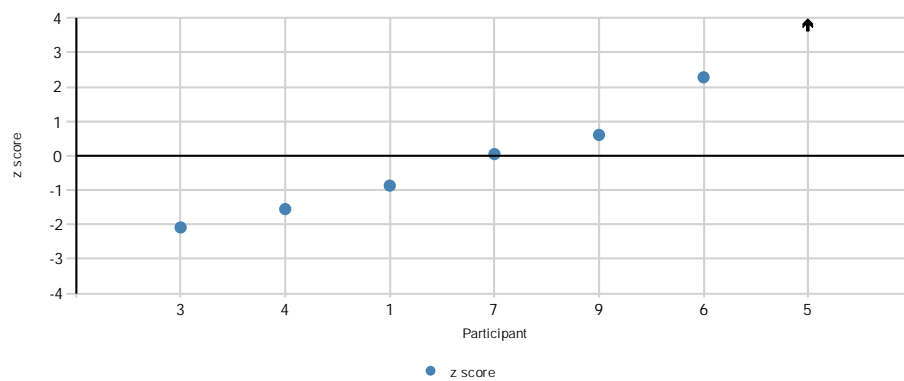


Measurand PCB-153 Sample A2PCB

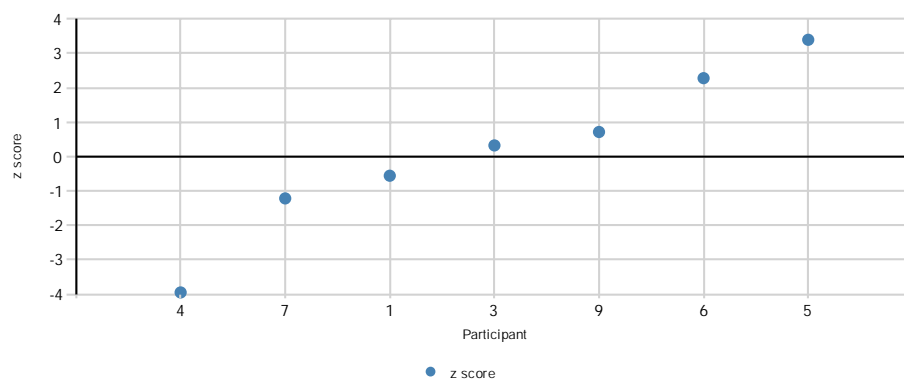




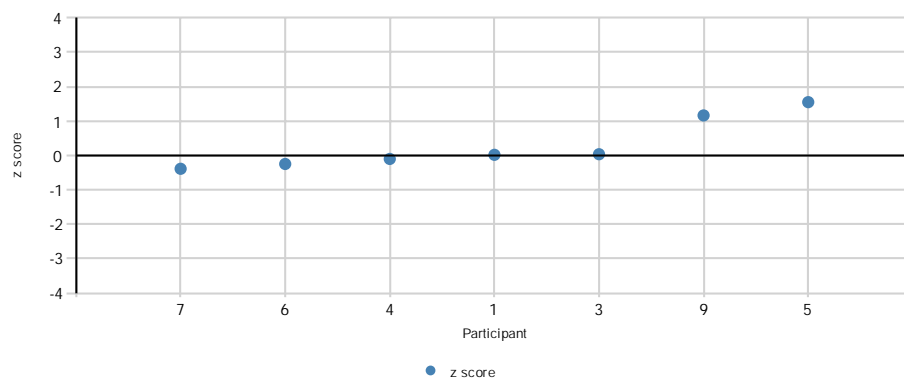
Measurand Phenanthrene Sample A1PAH

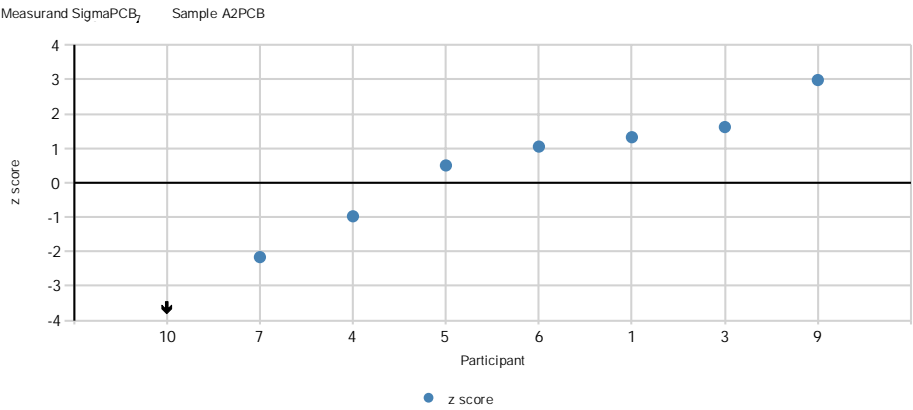


Measurand Pyrene Sample A1PAH



Measurand SigmaPAH₁₆ Sample A1PAH



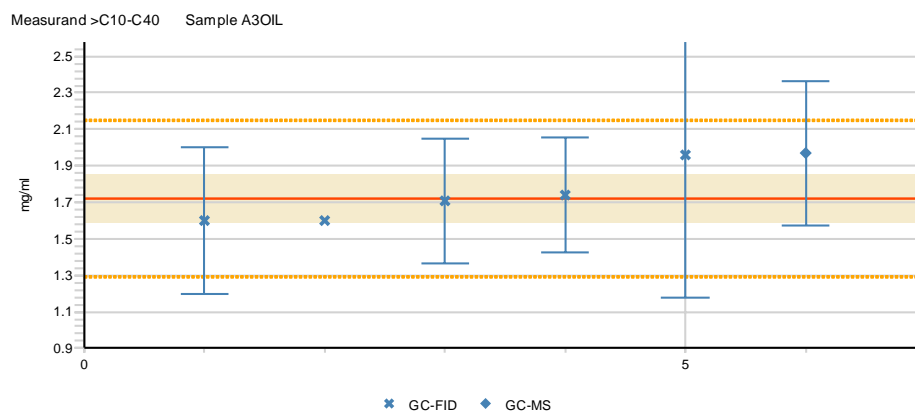
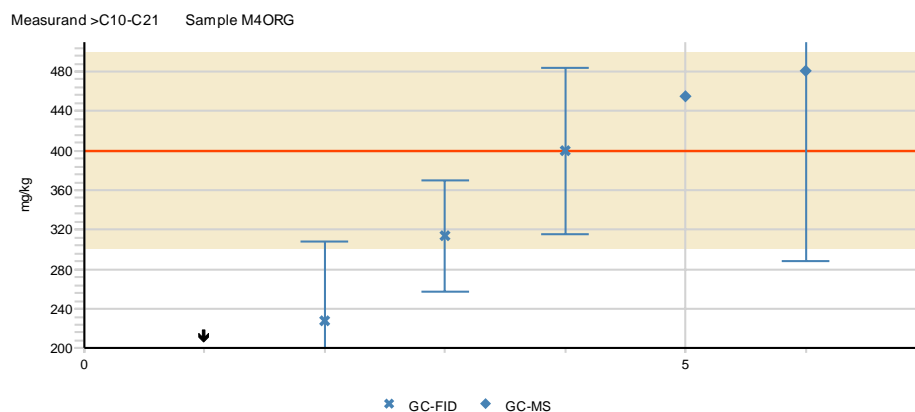
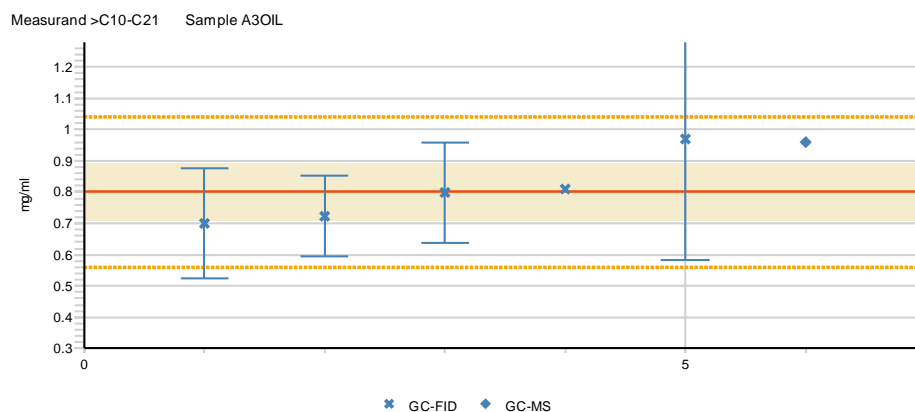


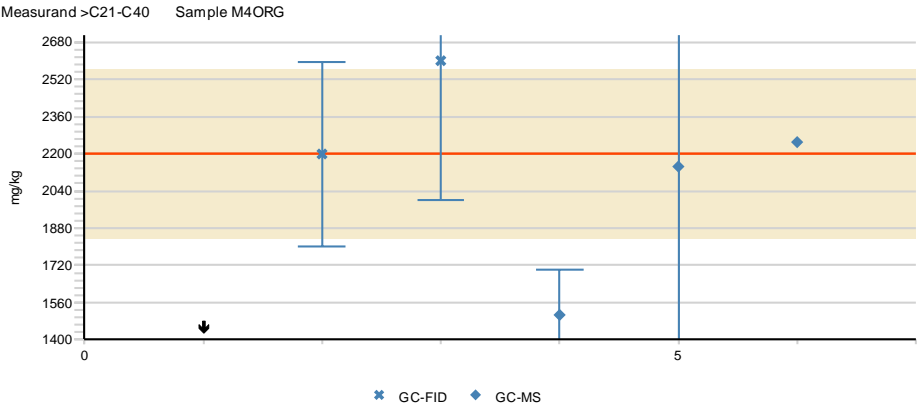
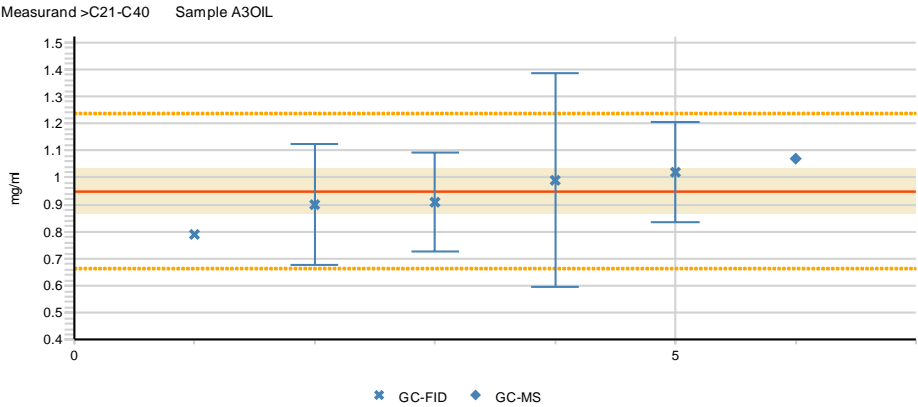
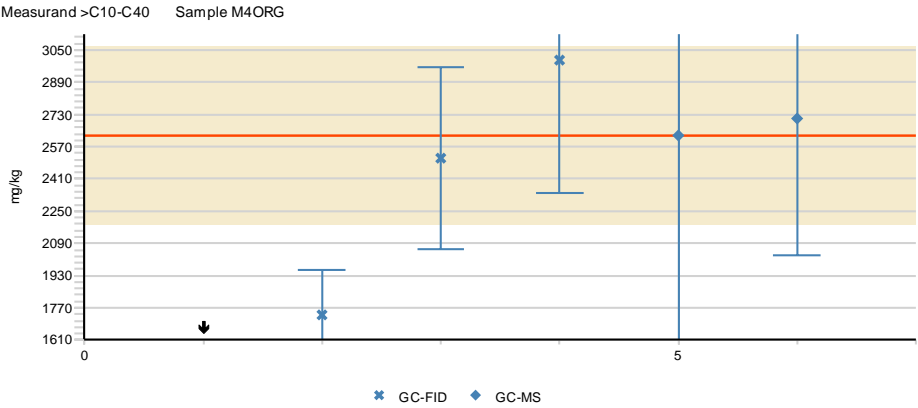
LIITE 13: Määrittämenetelmien mukaan ryhmitelty tulokset

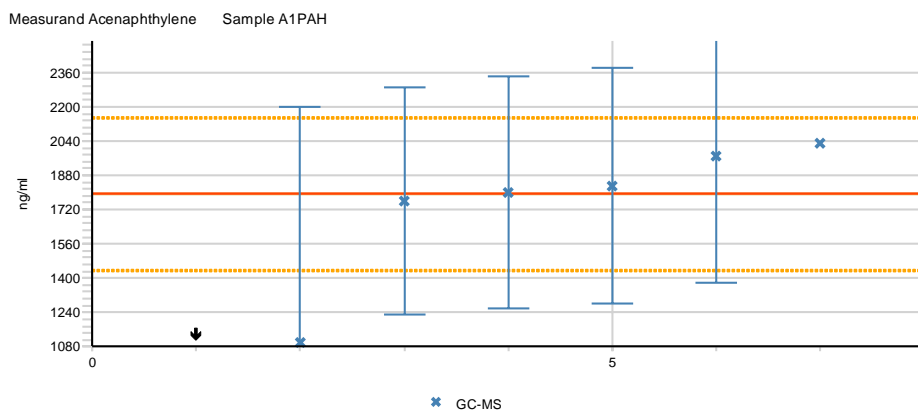
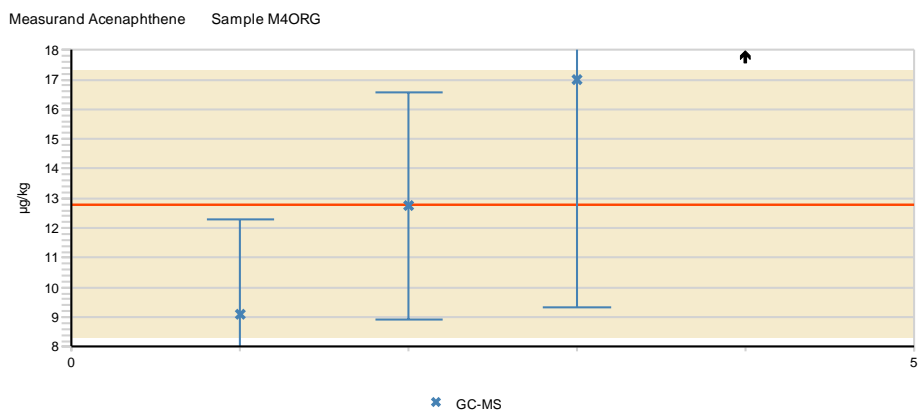
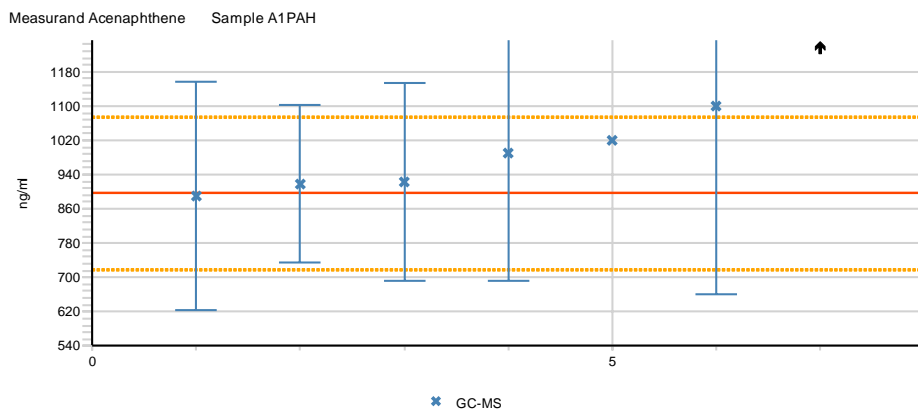
Results grouped according to the methods

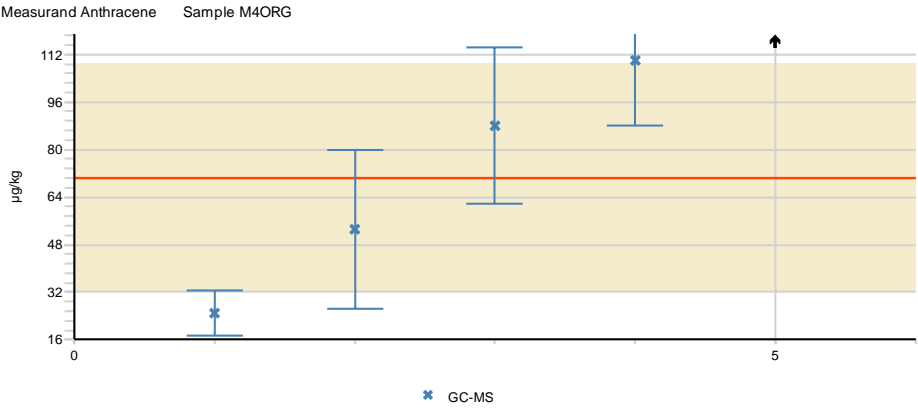
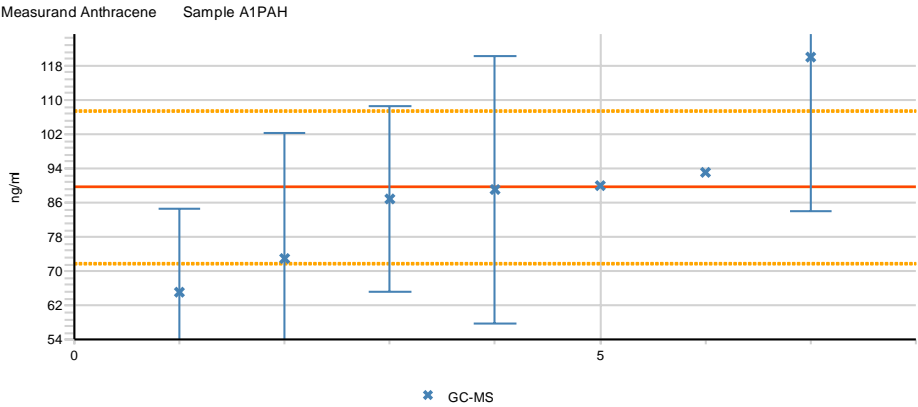
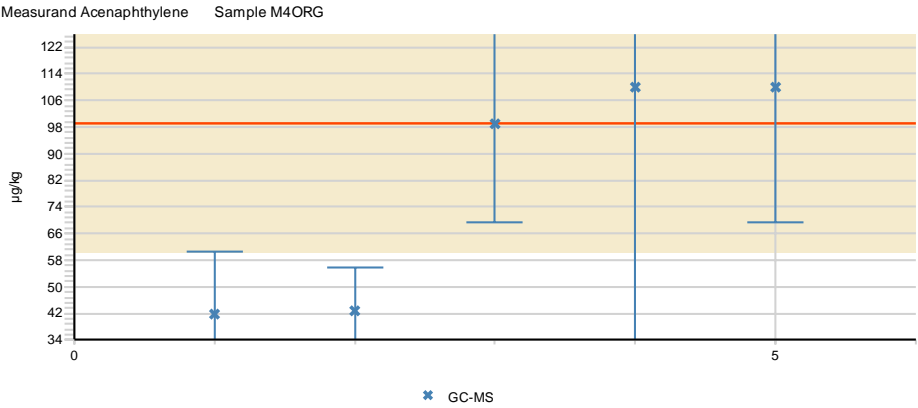
Kuvien selitystekstit löytyvät liitteestä 9. Tulokset on esitetty suuruusjärjestyksessä.

The explanations for the figures are described in the Appendix 9. The results are shown in ascending order.

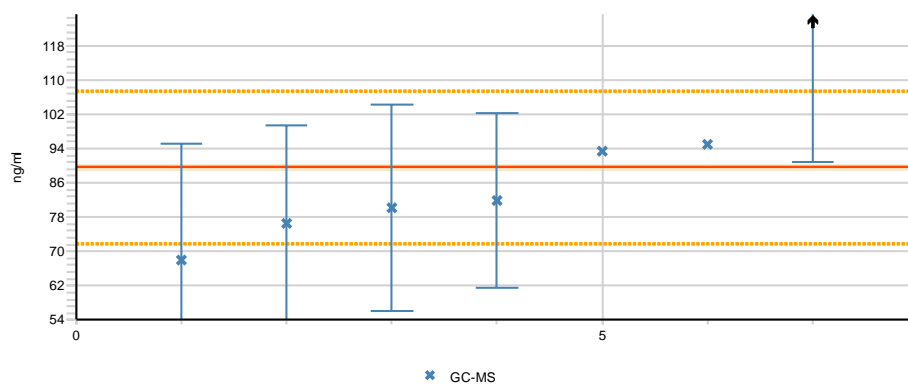




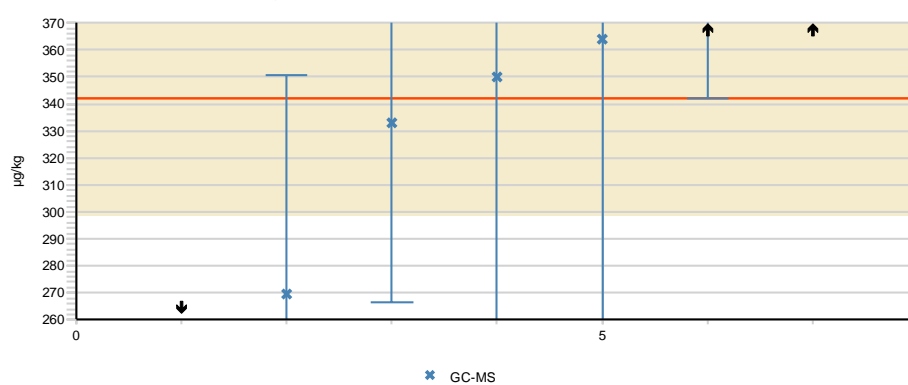




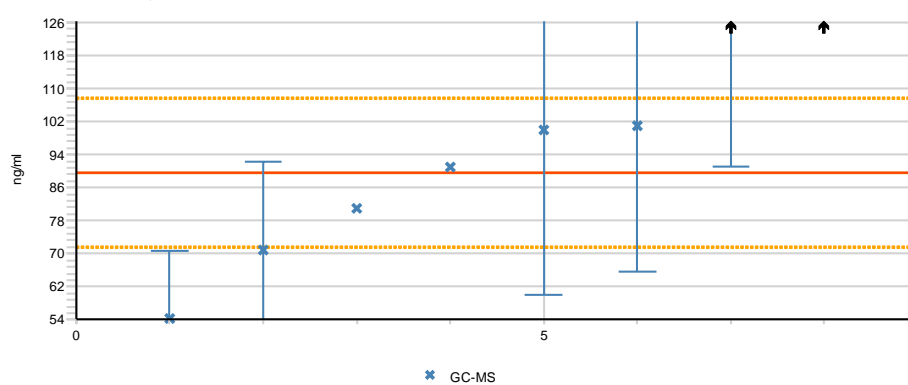
Measurand Benzo[a]anthracene Sample A1PAH

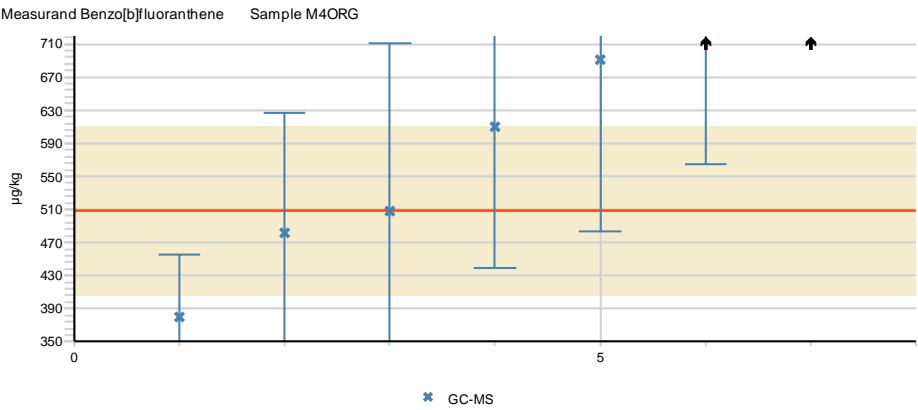
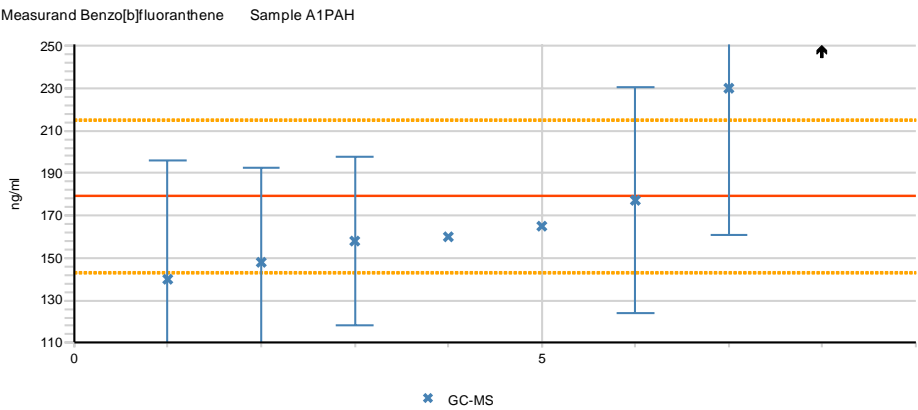
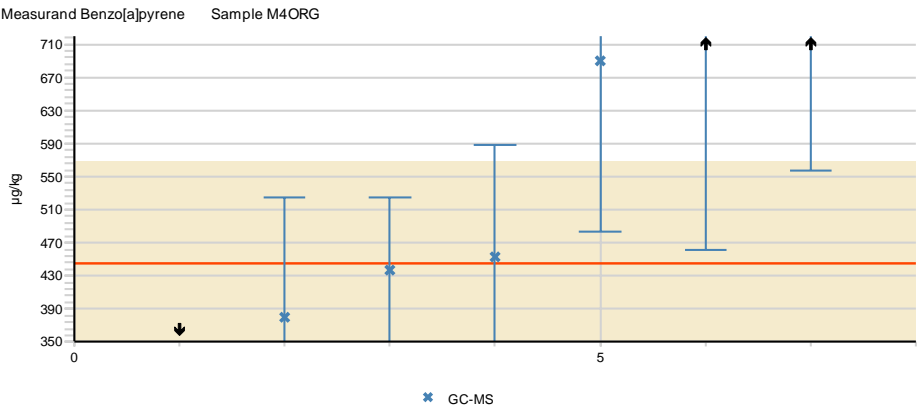


Measurand Benzo[a]anthracene Sample M4ORG

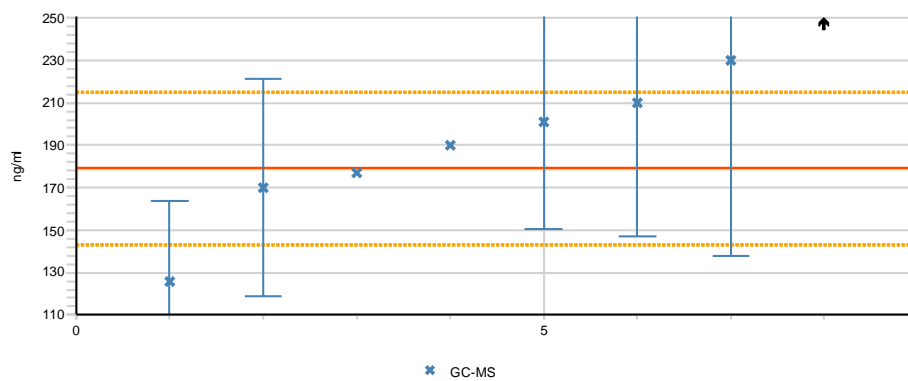


Measurand Benzo[a]pyrene Sample A1PAH

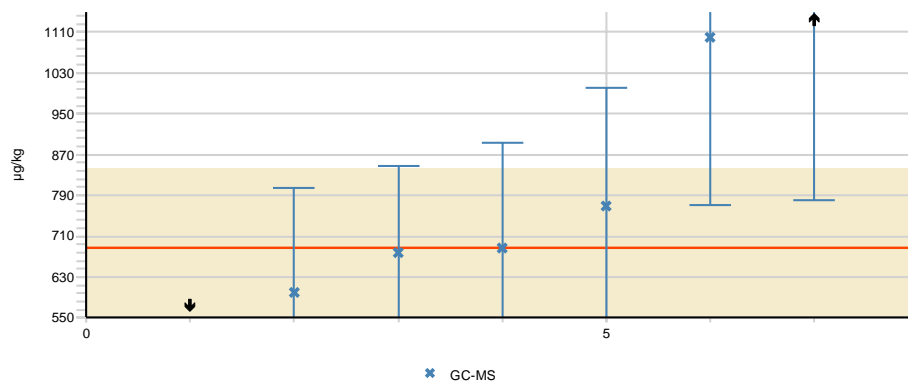




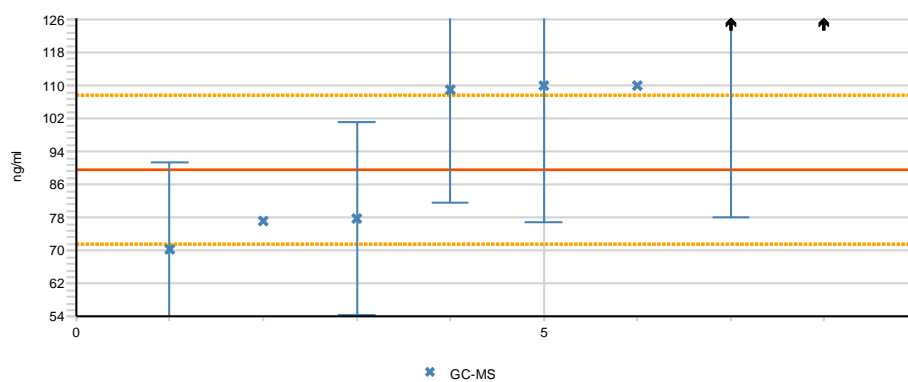
Measurand Benzo[ghi]perylene Sample A1PAH

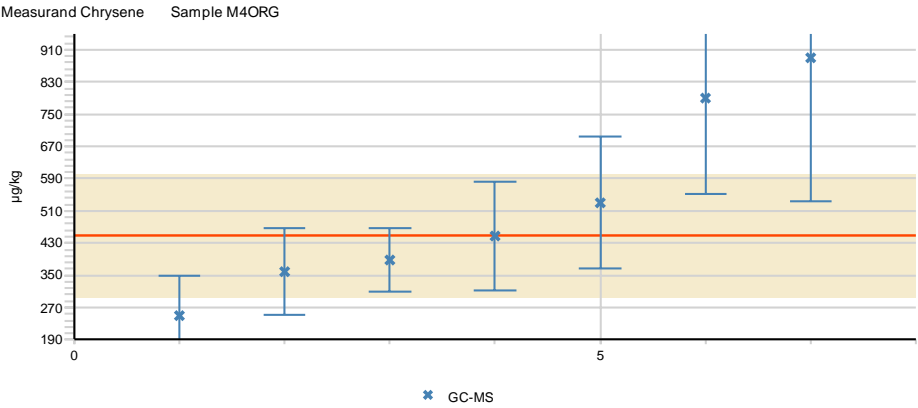
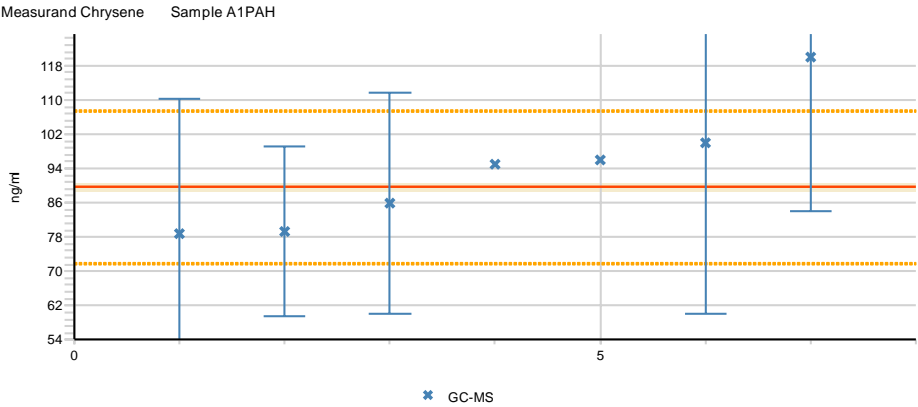
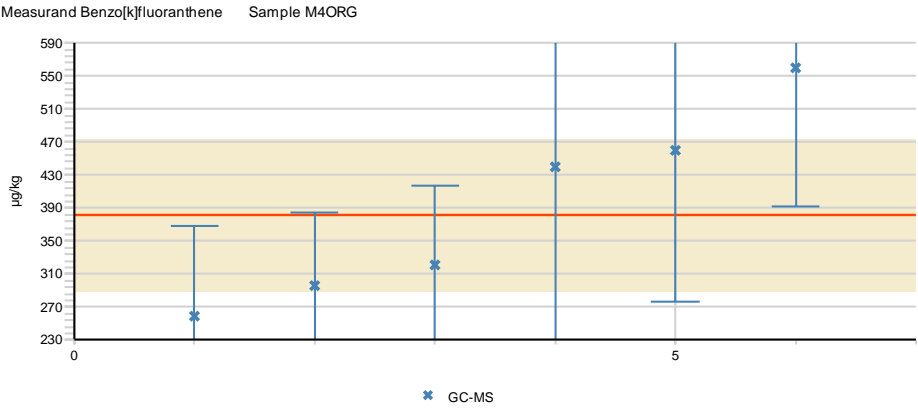


Measurand Benzo[ghi]perylene Sample M4ORG

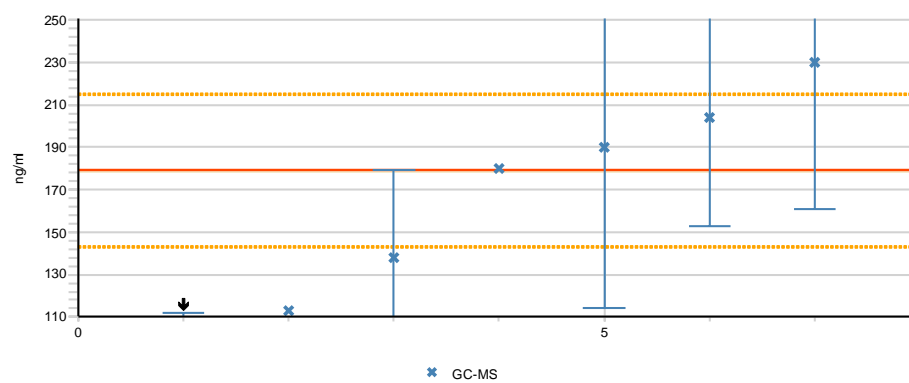


Measurand Benzo[k]fluoranthene Sample A1PAH

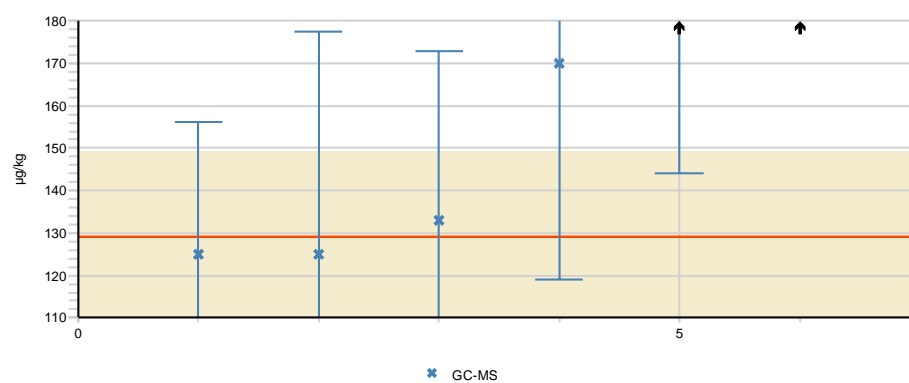




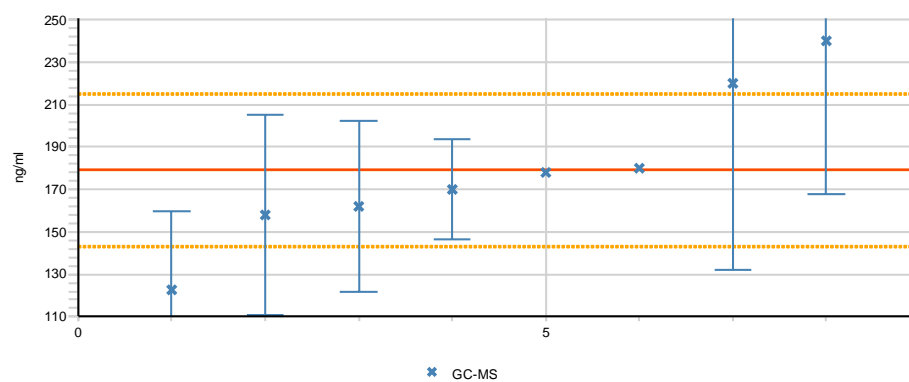
Measurand Dibenzo[a,h]anthracene Sample A1PAH

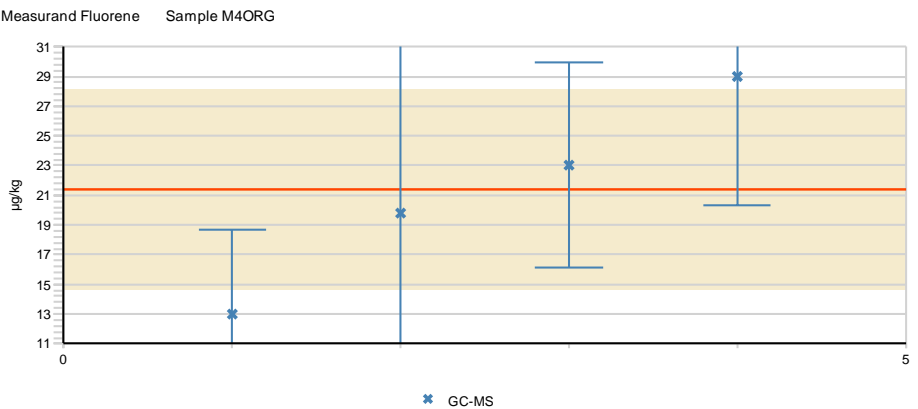
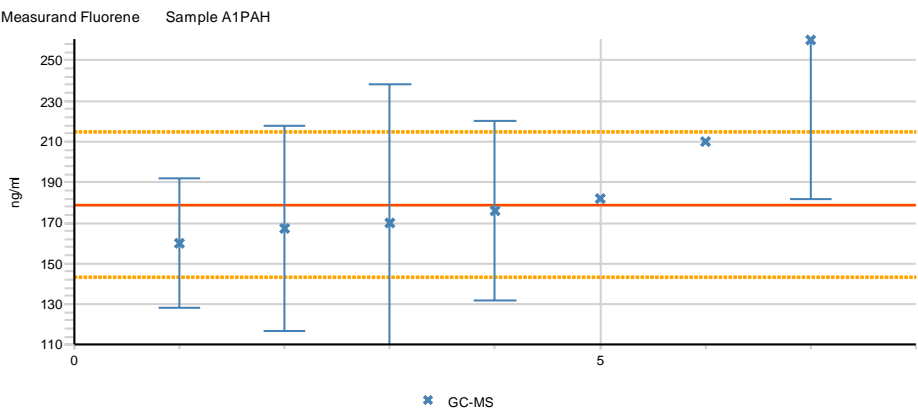
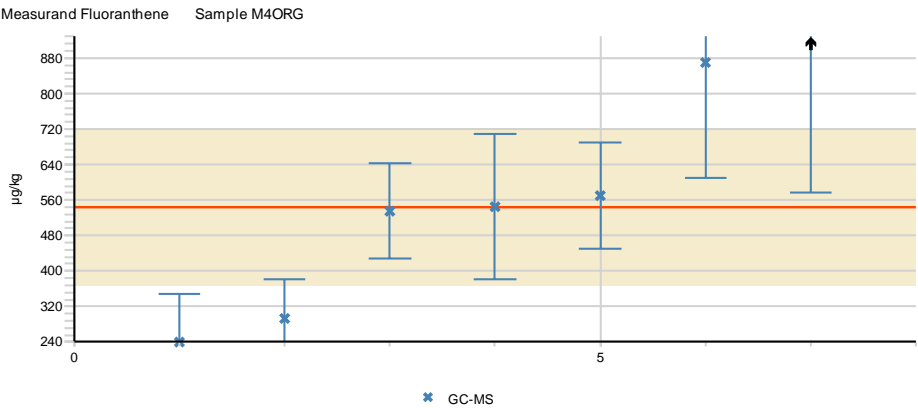


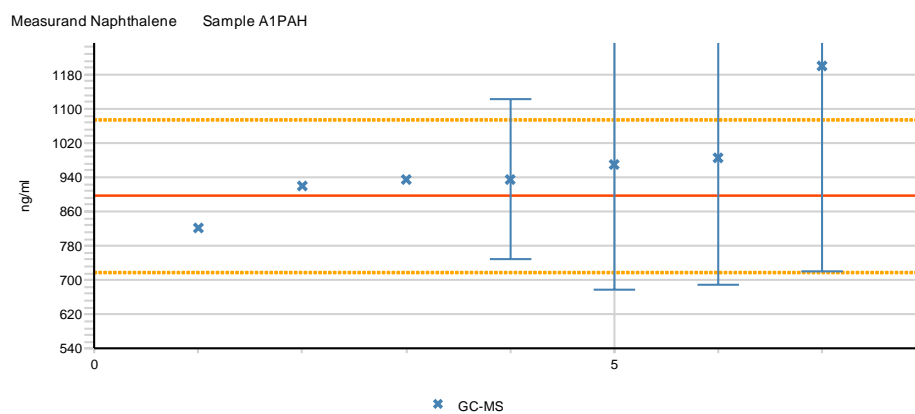
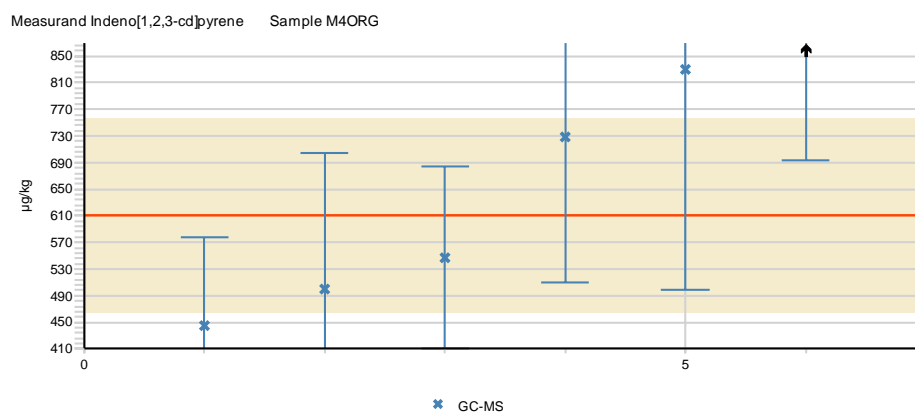
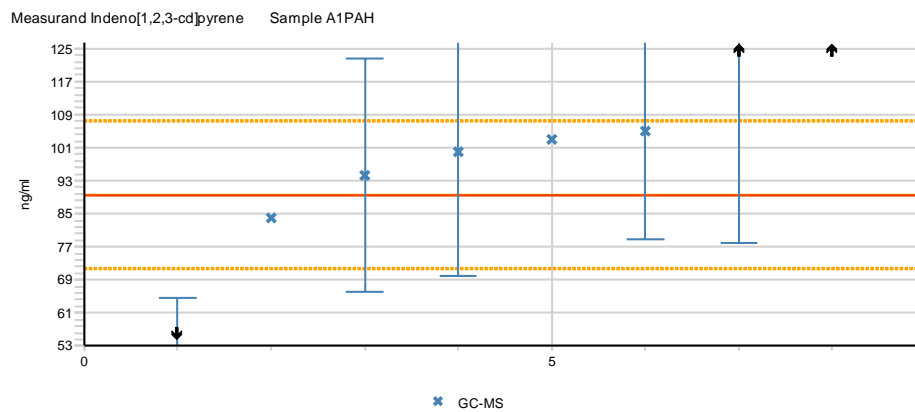
Measurand Dibenzo[a,h]anthracene Sample M4ORG

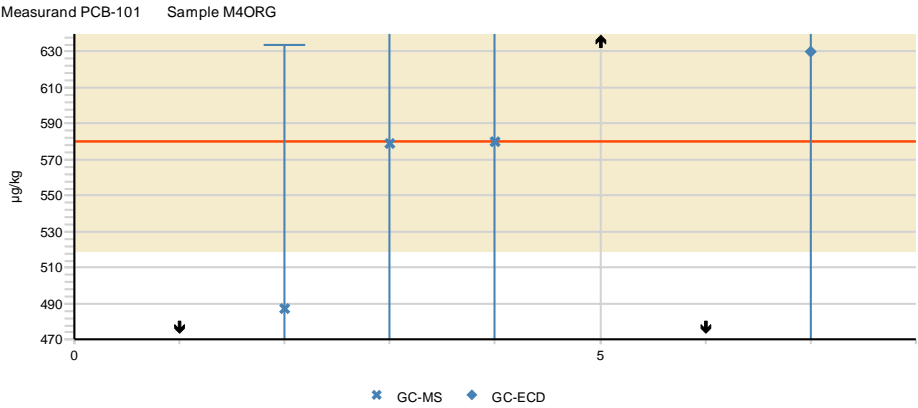
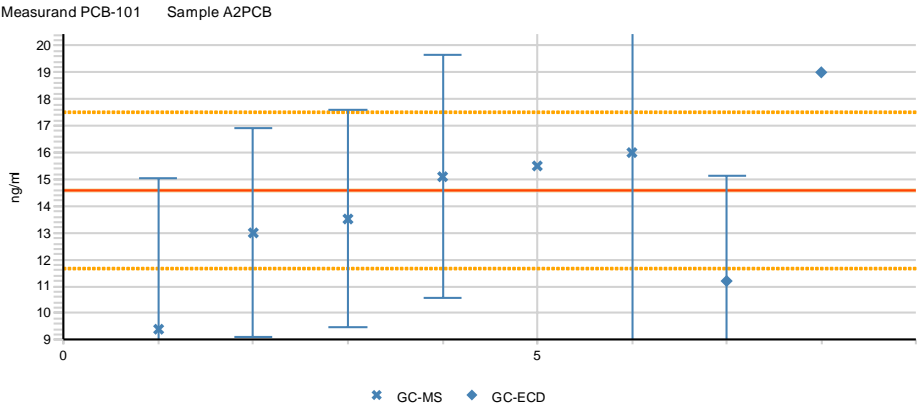
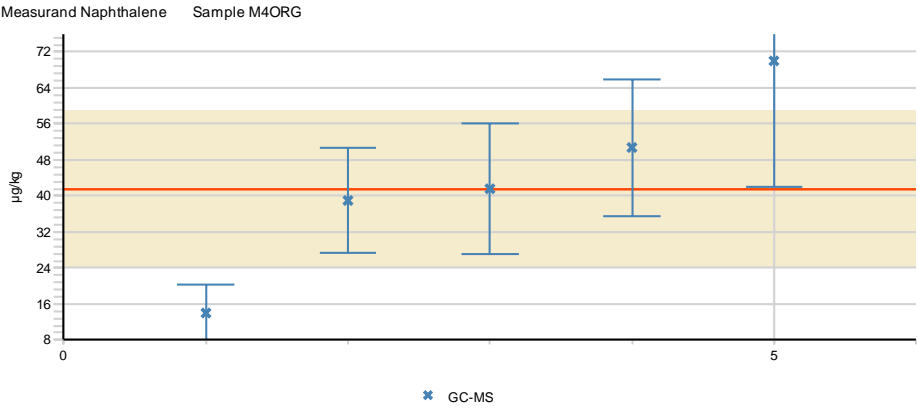


Measurand Fluoranthene Sample A1PAH

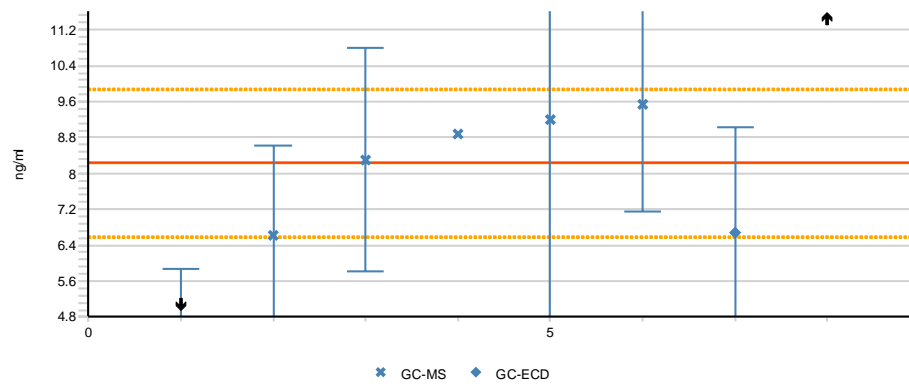




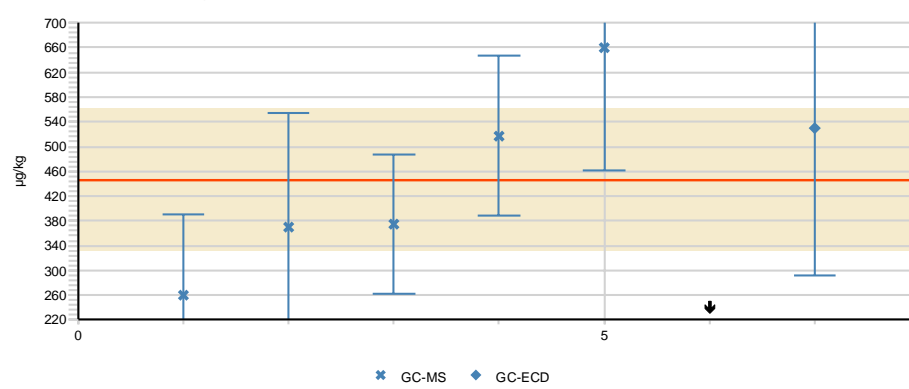




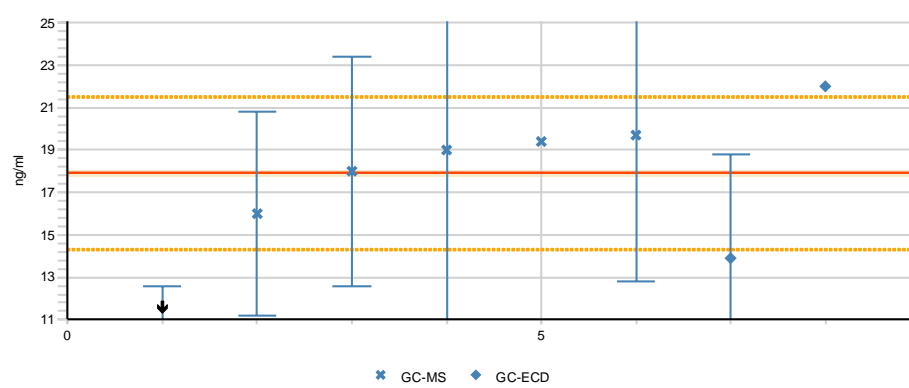
Measurand PCB-118 Sample A2PCB

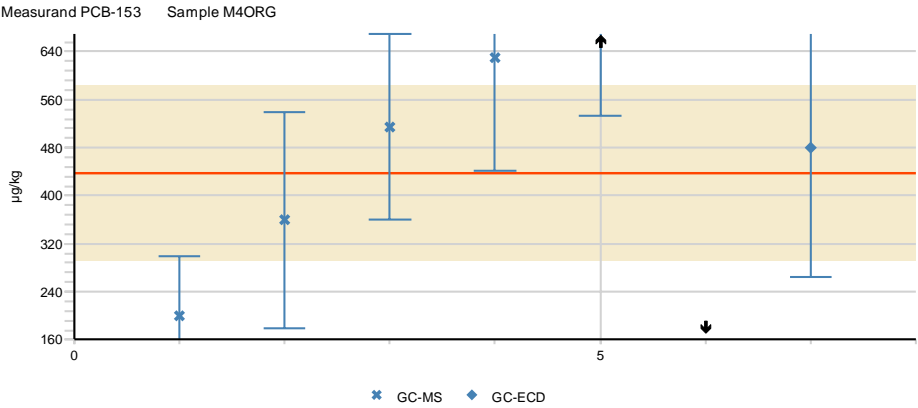
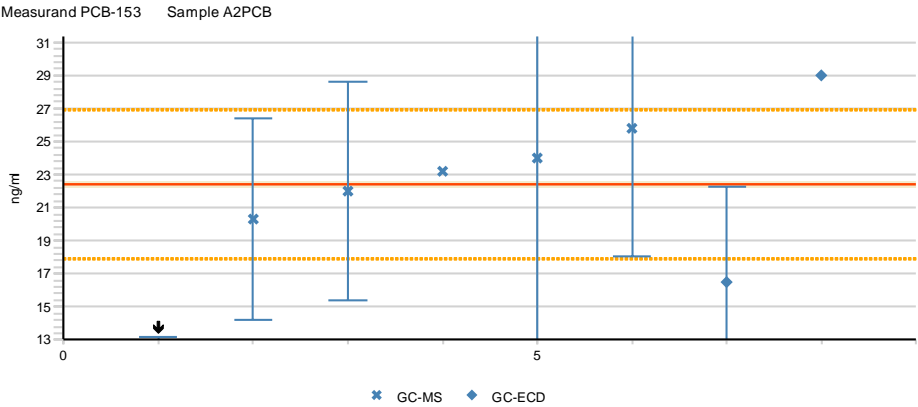
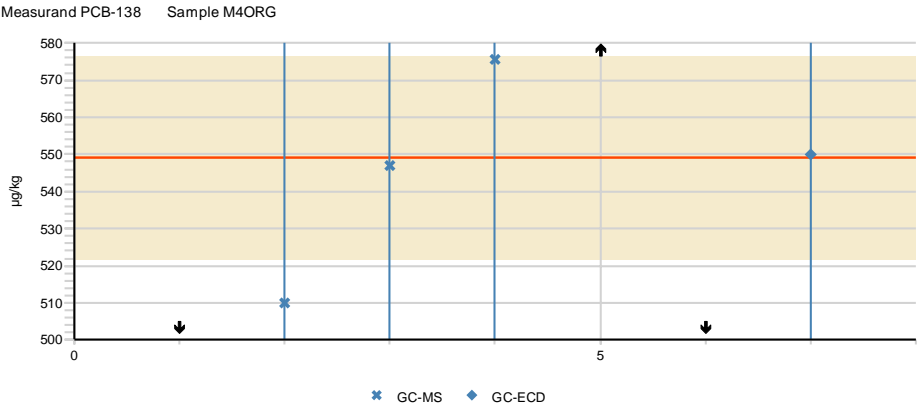


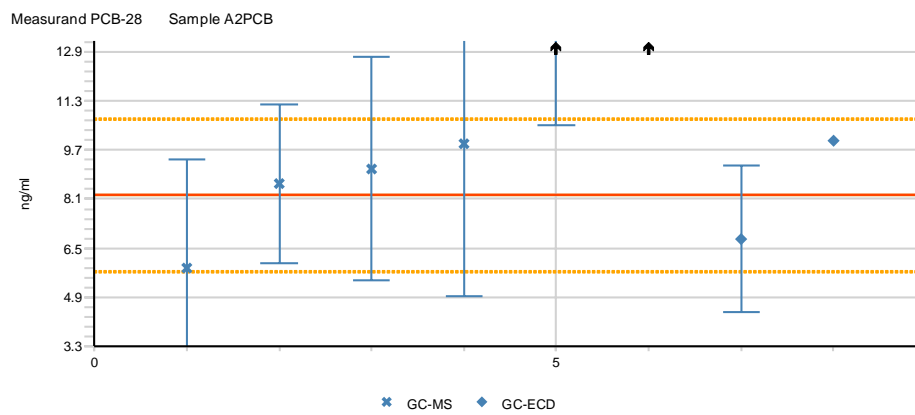
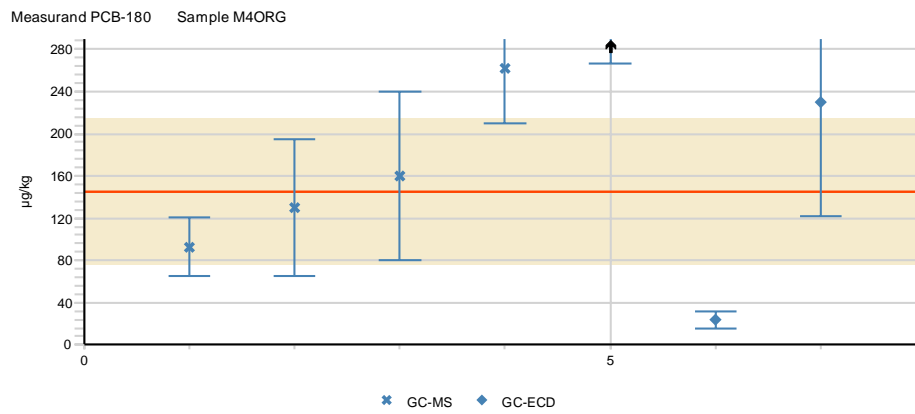
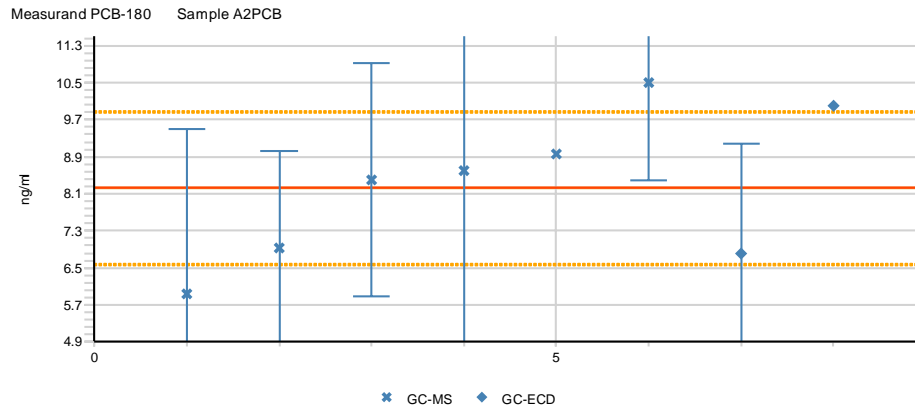
Measurand PCB-118 Sample M4ORG

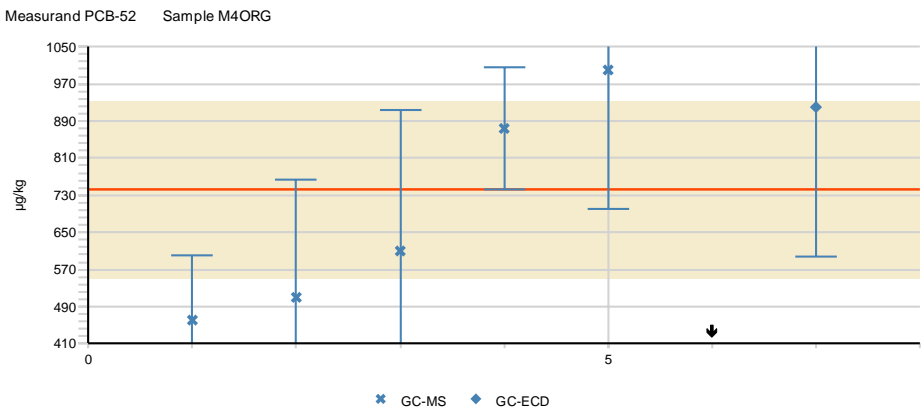
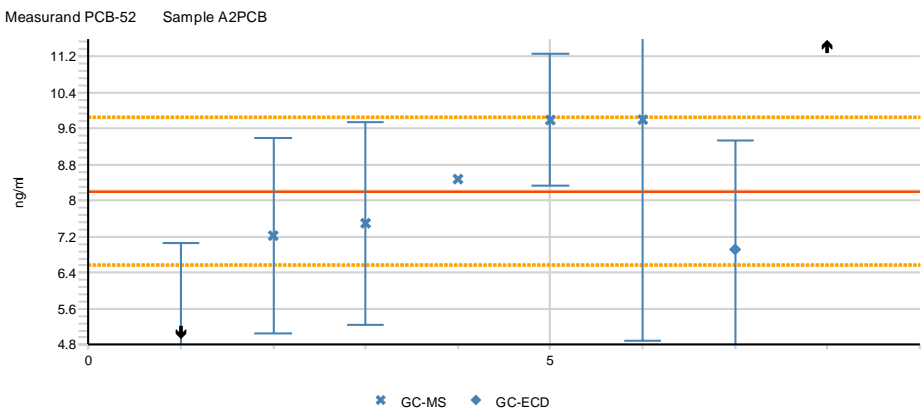
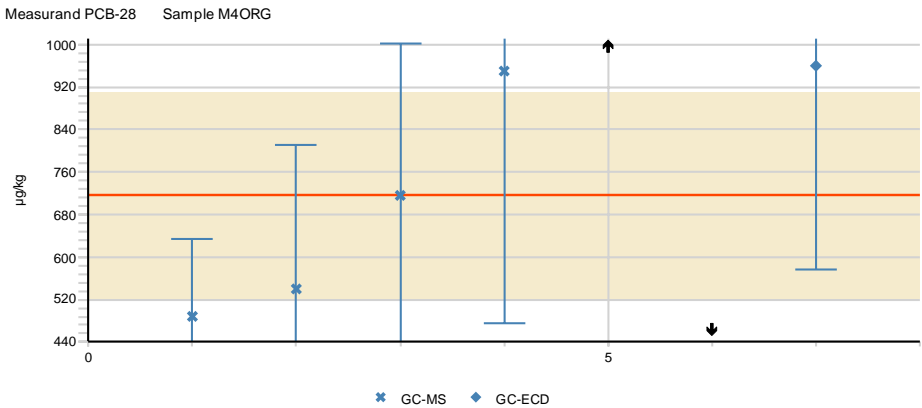


Measurand PCB-138 Sample A2PCB

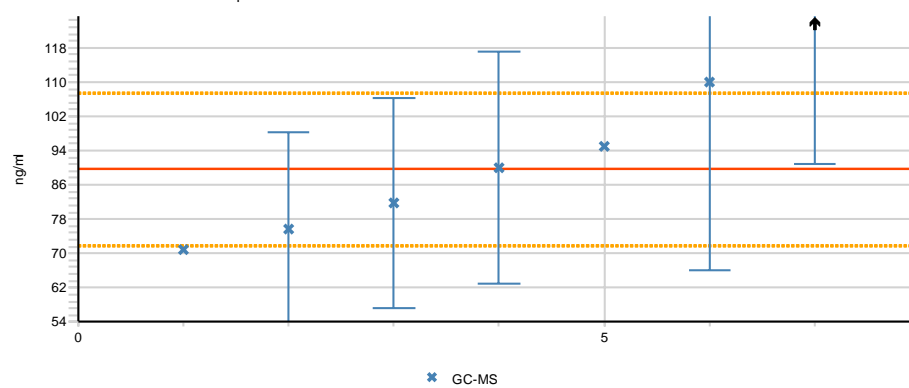




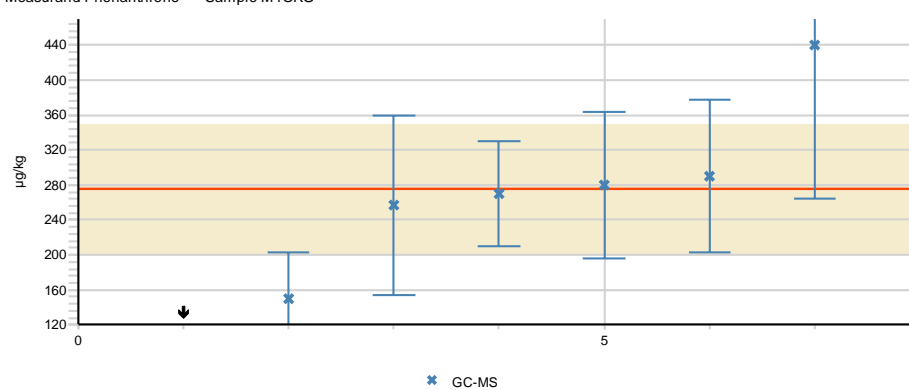




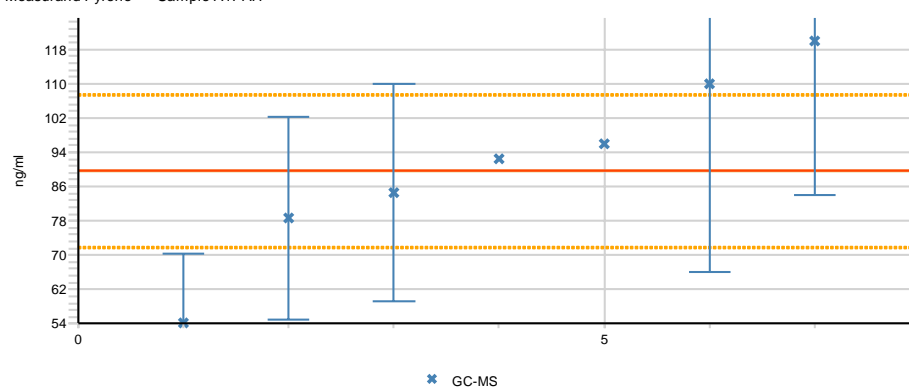
Measurand Phenanthrene Sample A1PAH

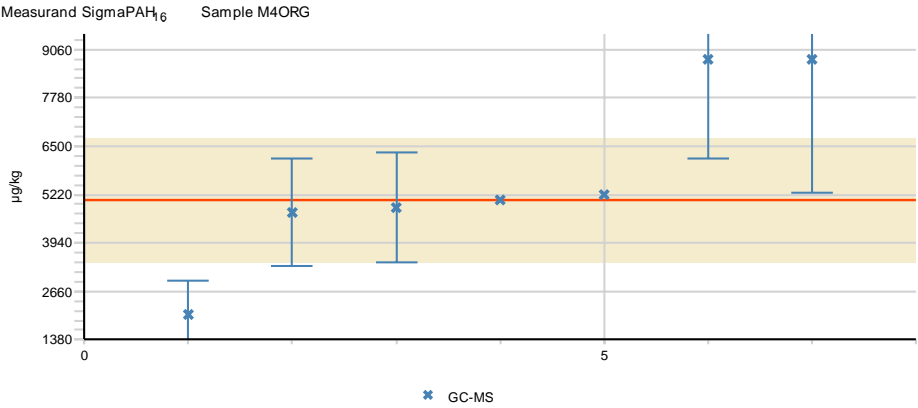
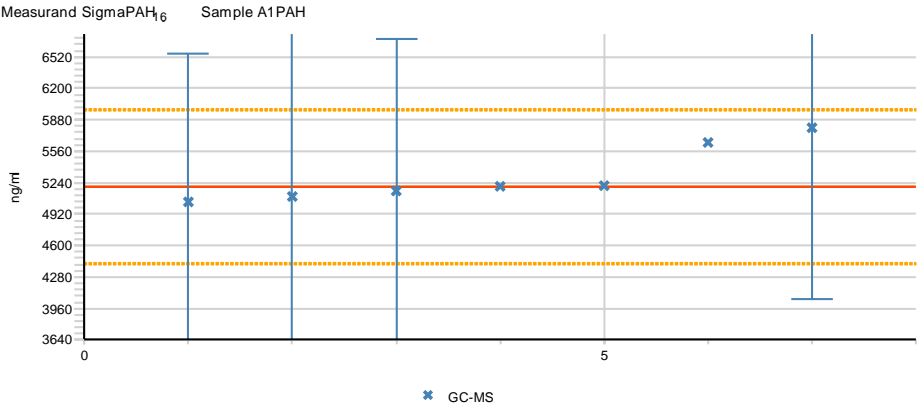
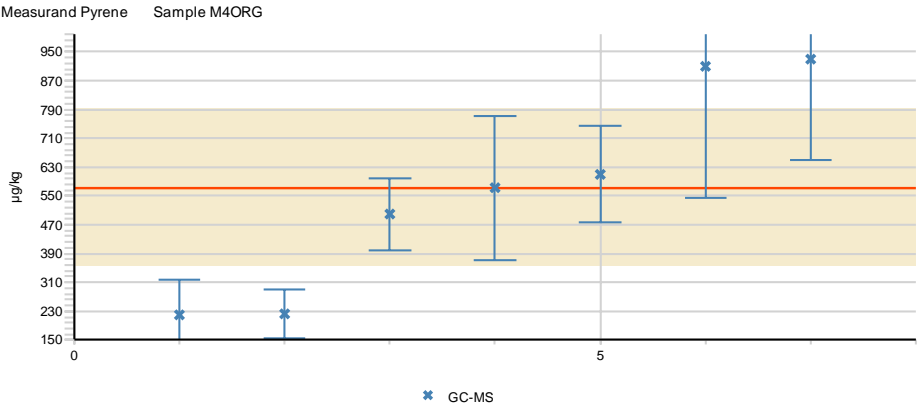


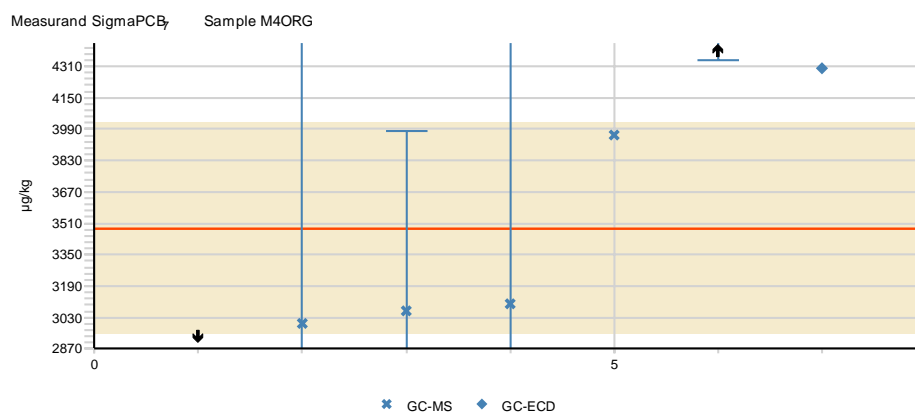
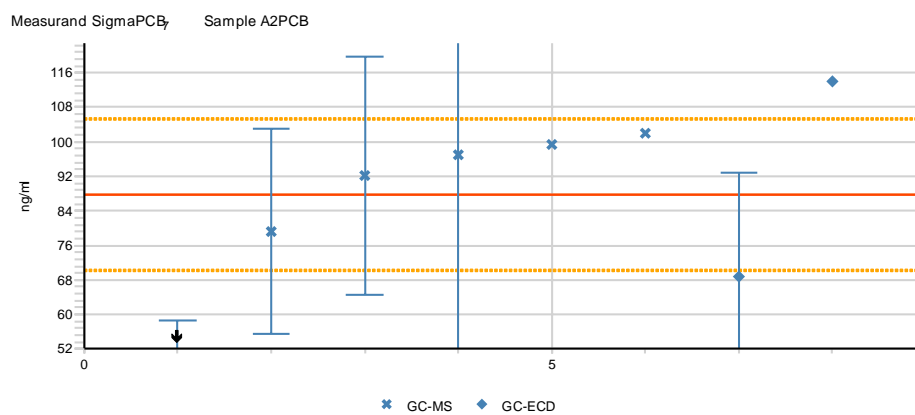
Measurand Phenanthrene Sample M4ORG



Measurand Pyrene Sample A1PAH





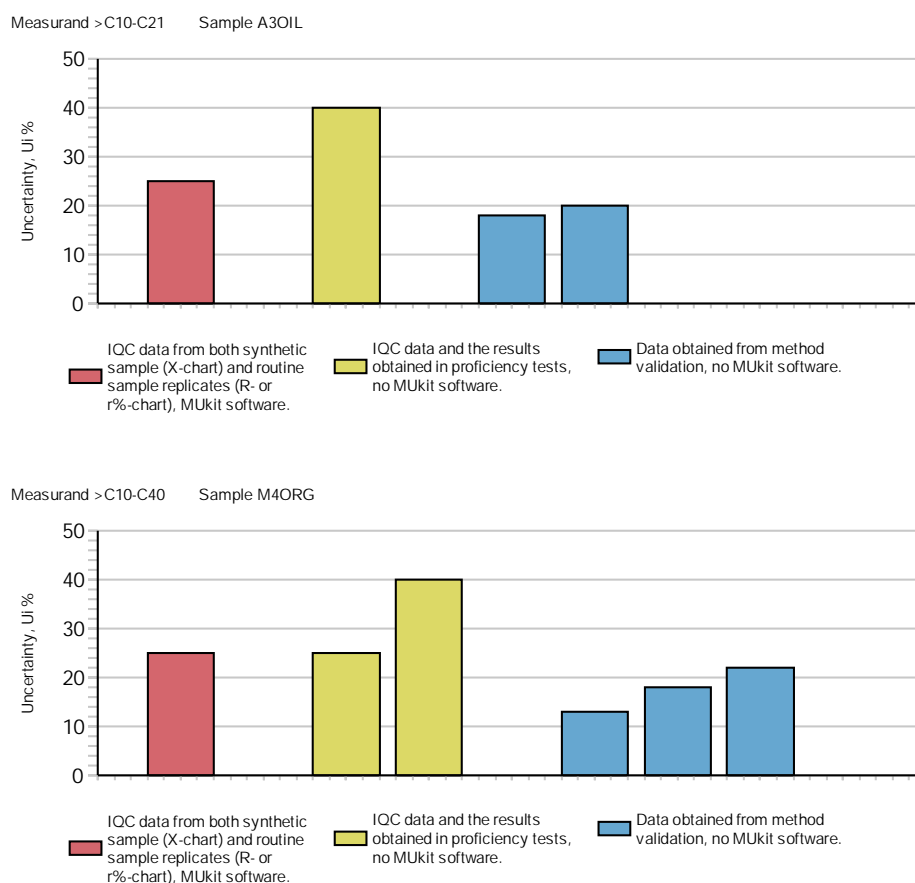


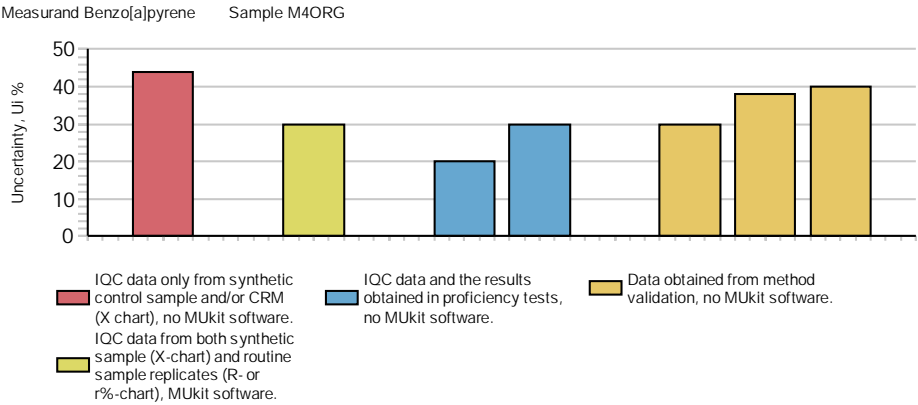
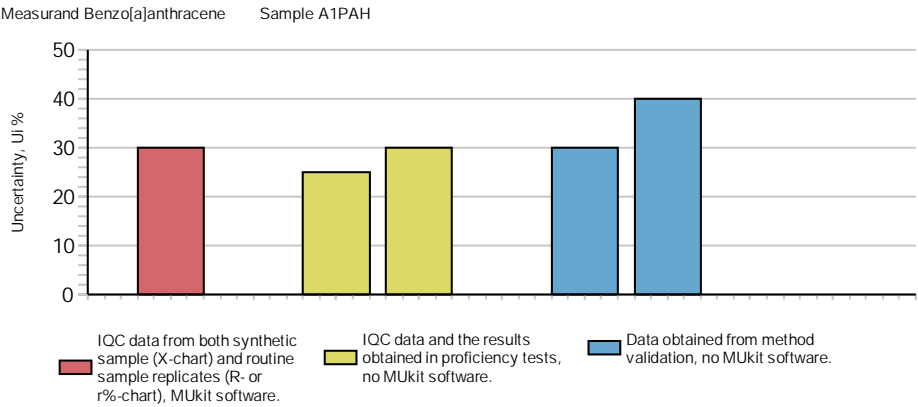
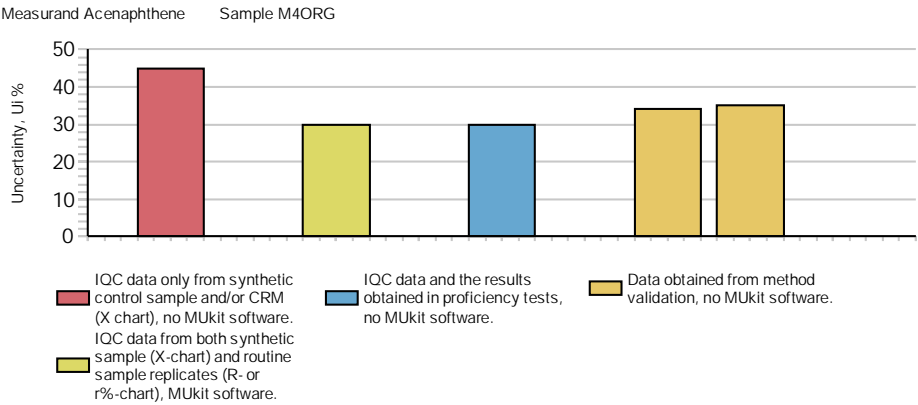
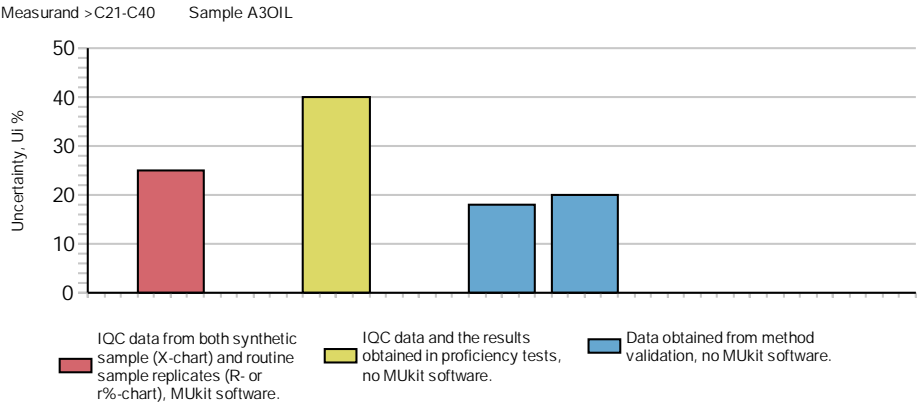
LIITE 14: Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista

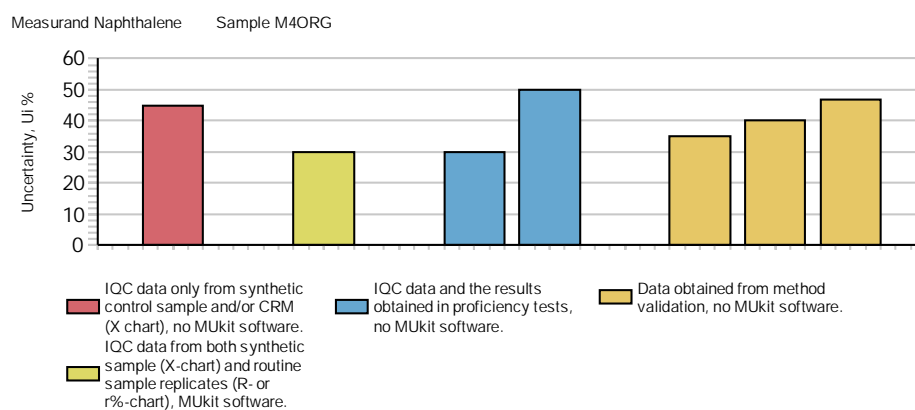
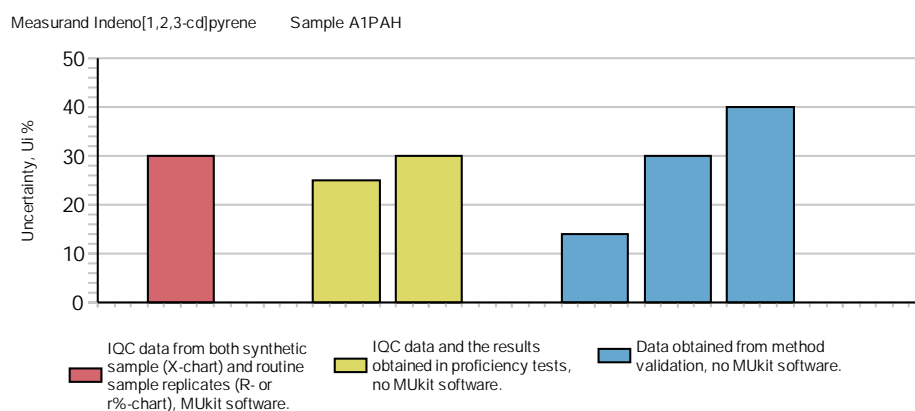
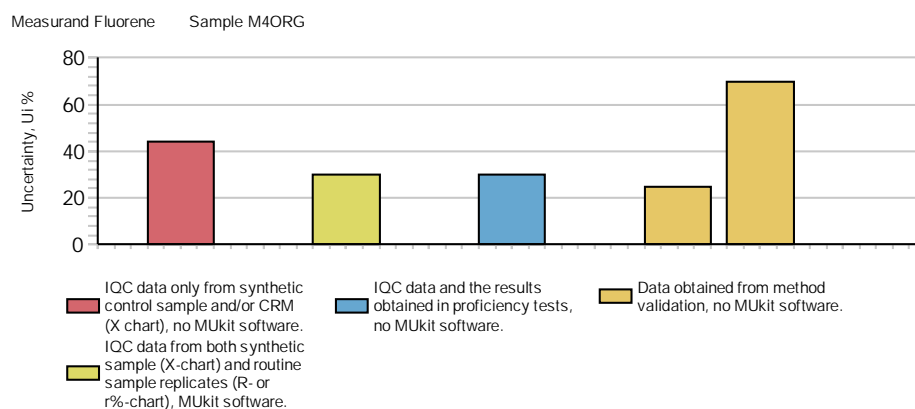
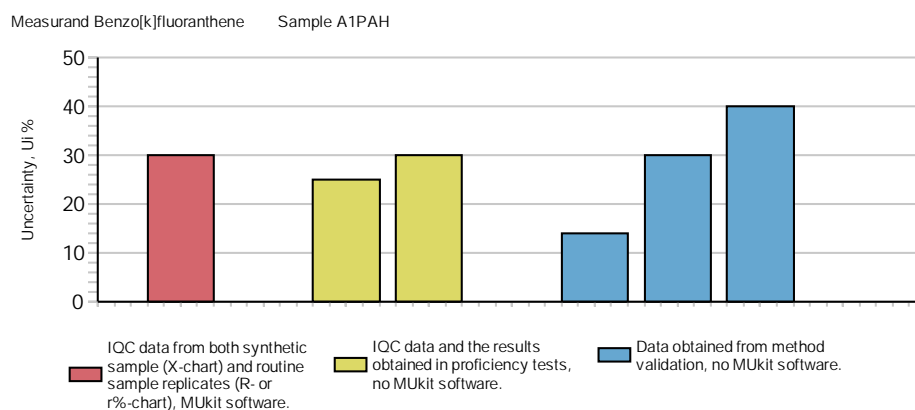
Examples of measurement uncertainties reported by the participants

Kuvissa esitetyt laajennetut mittausepävarmuudet 95 % merkitsevyystasolla ($k = 2$) on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuudet on määritetty pääosin käyttämällä sisäistä laadunohjausdataa (IQC, *Internal quality control*). Käytetyt arviointimenettelyt on kuvaajissa ryhmitelty muun muassa sen mukaan onko käytetty MUKIT-mittausepävarmuusohjelmaa [8, 9] tai onko käytetty menetelmävalidoinnin tulospaineistoa [9].

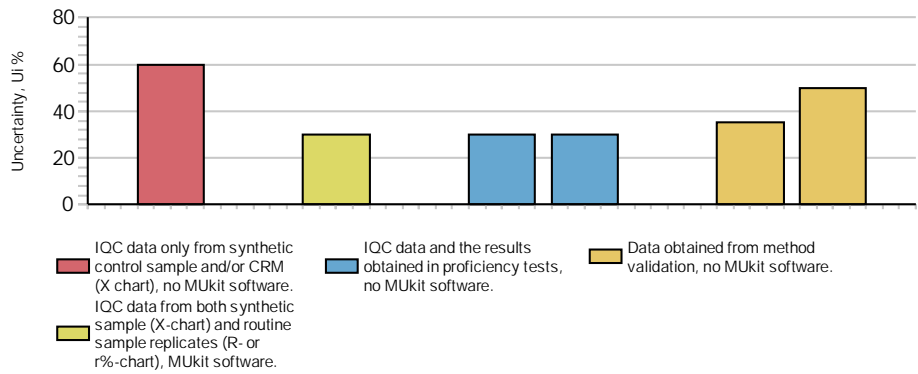
In figures, the presented expanded measurement uncertainties are grouped according to the method of estimation at 95 % confidence level ($k=2$). The expanded uncertainties were estimated mainly by using the internal quality control (IQC) data. The used procedures in figures below are grouped according to e.g. using or not using MUKIT software for uncertainty estimation [8, 9] or using method validation [9].



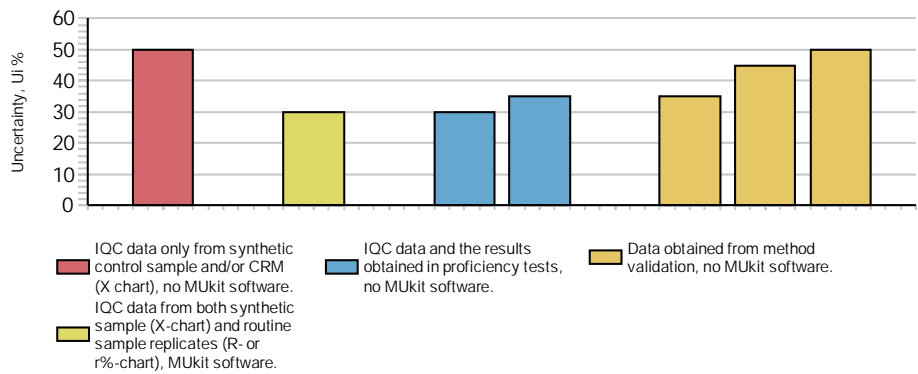




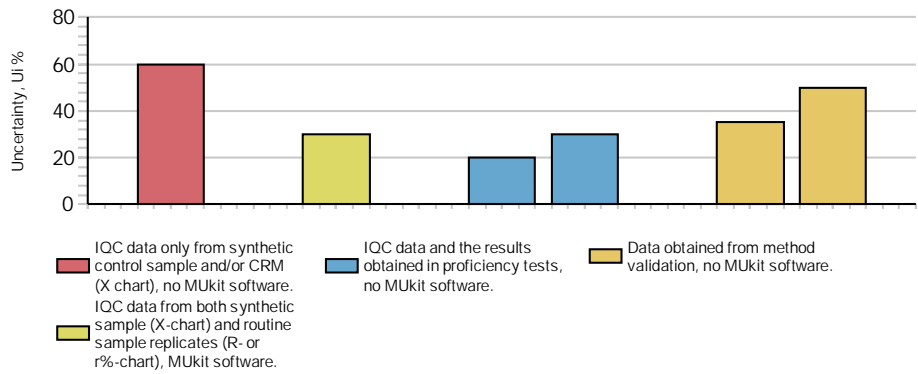
Measurand PCB-101 Sample A2PCB



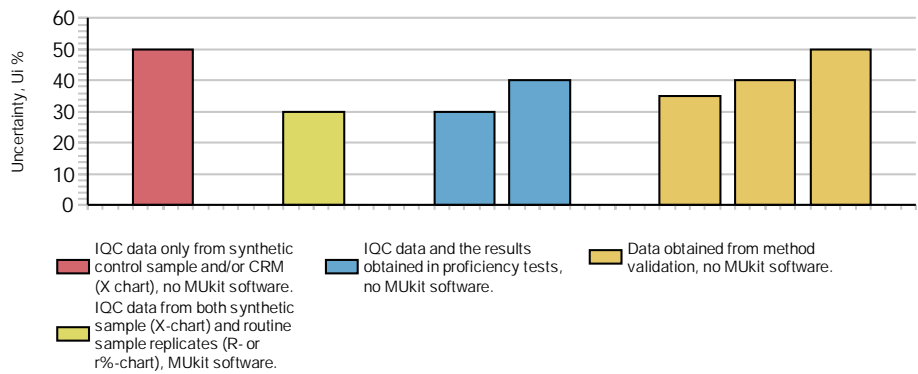
Measurand PCB-138 Sample M4ORG

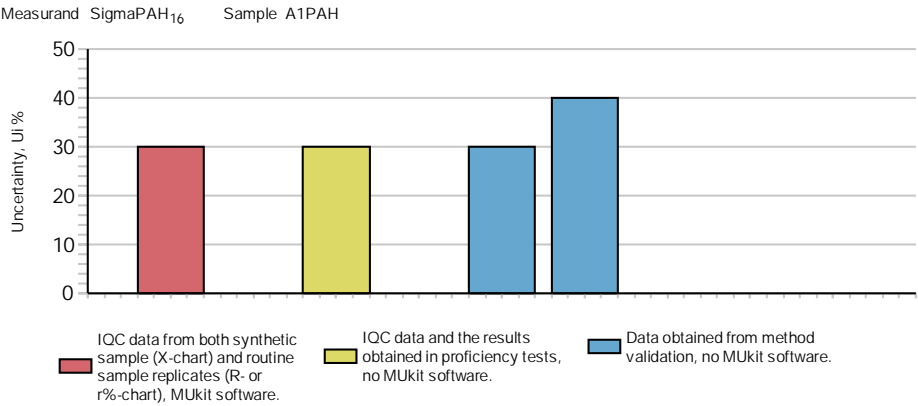
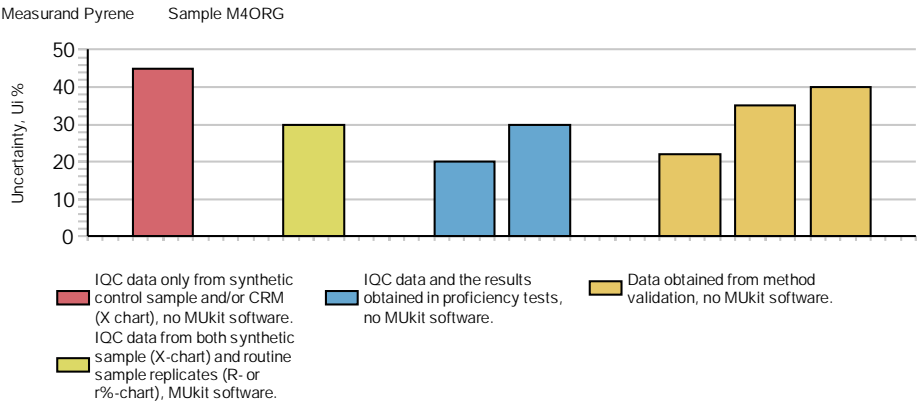
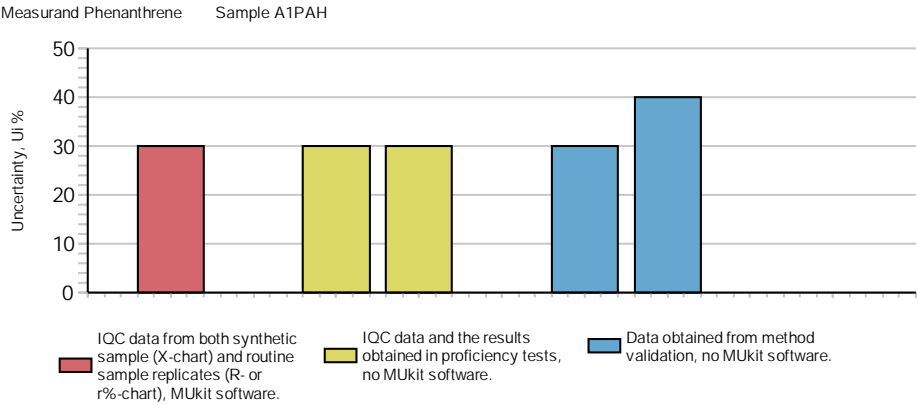
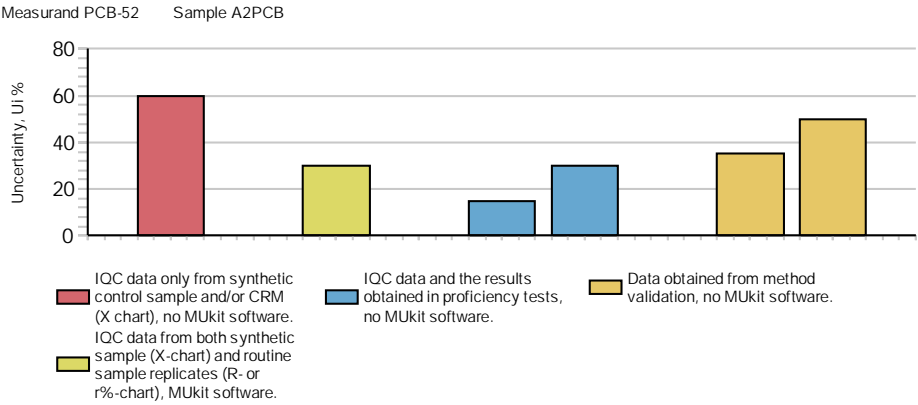


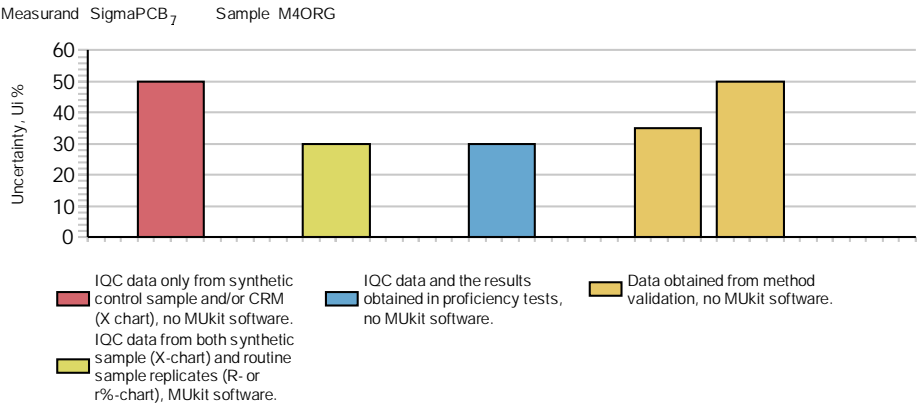
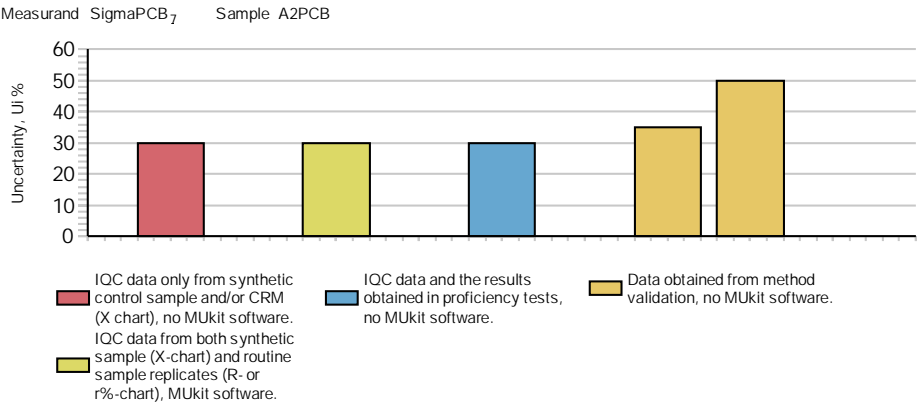
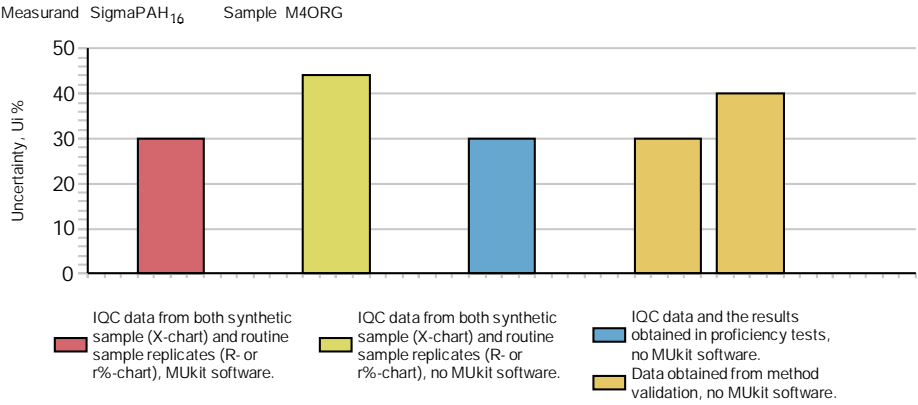
Measurand PCB-180 Sample A2PCB



Measurand PCB-28 Sample M4ORG









ISBN 978-952-11-5002-9 (nid.)
ISBN 978-952-11-5003-6 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)